
Schriftenreihe **IWAR**

222



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

IWAR

Guomin Zhang

**Abwasserreinigung und Wasserkreislaufführung
in der Papierindustrie - Weiterentwicklung deutscher
Techniken für den chinesischen Markt**

Herausgeber:

Verein zur Förderung des Instituts **IWAR** der TU Darmstadt e.V.

Zhang, Guomin

Abwasserreinigung und Wasserkreislaufführung in der Papierindustrie - Weiterentwicklung deutscher Techniken für den chinesischen Markt / Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts **IWAR** der TU Darmstadt e.V.

Darmstadt: Eigenverlag, 2013
(Schriftenreihe IWAR 222)

ISSN 0721-5282

ISBN 978-3-940897-20-6

Referent: Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Wagner
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Xiaohu Dai (Tongji Universität Shanghai)

Tag der schriftlichen Einreichung: 10.04.2013

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2013

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des Vereins zur Förderung des Instituts **IWAR** - der Technischen Universität Darmstadt e.V., Fontanestraße 8, D-64291 Darmstadt.

Herstellung: Lasertype GmbH, Holzhofallee 19
64295 Darmstadt

Vertrieb: Institut **IWAR**
TU Darmstadt
Franziska-Braun-Straße 7
D-64287 Darmstadt.
Telefon: 06151 / 16 3648
Telefax: 06151 / 16 3739

Abwasserreinigung und Wasserkreislaufführung in der Papierindustrie – Weiterentwicklung deutscher Techniken für den chinesischen Markt –

Dem Fachbereich Bauingenieurwesen und Geodäsie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
vorgelegte

DISSERTATION

von

M.Eng. Guomin Zhang

aus Fujian, VR China

Darmstadt, im April 2013

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut IWAR der Technischen Universität Darmstadt.

Die wissenschaftlichen Arbeiten zur Abwasserbehandlung bei der Papierherstellung mit Stroh als Rohstoff zur Zellstoffherstellung in China wurden vom Ministerium für Bildung und Forschung sowie durch eine Förderung der Max-Buchner-Forschungstiftung finanziert und unterstützt. Die im Rahmen der Projekte durchgeführten Untersuchungen waren Grundlage für die vorliegende Dissertation.

Meinem Referenten, Herrn Prof. Peter Cornel, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Meinem Korreferenten, Prof. Martin Wagner, danke ich für die langjährige konstruktive Zusammenarbeit. Beiden Referenten danke ich für die fachliche Unterstützung und wissenschaftlichen Denkanstöße für meine Arbeit. Ich danke auch Herrn Prof. Xiaohu Dai von der Tongji Universität (Shanghai) für die Übernahme des zweiten Korreferats.

Im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit wurden eine Laborversuchsanlage in Deutschland und eine halbtechnische Versuchsanlage einschließlich einer weiteren Laborversuchsanlage in der Qufu Papierfabrik (China) geplant, gebaut und betrieben. Deshalb danke ich ganz besonders Herrn Herbert Schmitt und allen Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts IWAR für die tatkräftige Unterstützung bei der Umsetzung der anlagentechnischen Ideen. Des Weiteren danke ich den Masterstudenten Meng Li, Haiying Zong, Xianpeng Sun und Chen Wang von der Qingdao Technological University (V.R.China). Nur durch ihre engagierte Unterstützung und Bereitschaft als wissenschaftliche Hilfskräfte in der Qufu Papierfabrik waren der komplexe halbtechnische Versuchsbetrieb und die umfangreiche Versuchsanalytik möglich.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts IWAR, insbesondere vom Fachgebiet Abwassertechnik, danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und das Korrekturlesen des Manuskriptes. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei den studentischen Hilfskräften in Deutschland Carolin Gross und Franziska Döpp bedanken. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Bürokolleginnen Barbara Siembida-Lösch sowie Dorothee Lensch, mit denen ich lange Zeit ein Büro geteilt habe.

Ich danke auch meinen Eltern, meiner Familie und insbesondere meiner Frau Lifang Zuo, die mich bei meiner Weiterbildung in Deutschland verständnisvoll begleitet und unterstützt haben.

Darmstadt, im März 2013

Guomin Zhang

Kurzfassung

Aufgrund der Rohstoffzusammensetzung zur Zellstoffherstellung und veralteten Fertigungstechniken ist in China die Papierindustrie eine typische Branche mit hoher Umweltbelastung und niedrigem Wasserwiederverwendungsgrad. Im Jahr 2009 betrug der spezifische Frischwasserbedarf in China bei der Herstellung von Papier $55,1 \text{ m}^3/\text{t}$ und der Wasserwiederverwendungsgrad nur 57,0 %. Im Vergleich dazu gelang es in Deutschland innerhalb der letzten 30 Jahre durch Mehrfachnutzung des Prozesswassers den durchschnittlichen spezifischen Frischwasserbedarf auf $14 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier zu reduzieren. Der Wasserwiederverwendungsgrad bei der Papierherstellung betrug in Deutschland im Jahr 2000 ca. 98 %.

Im Jahr 2008 wurden von der Zentralregierung in China die Einleitungsgrenzwerte von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion verschärft. Seitdem muss direkt in die Vorflut eingeleitetes Abwasser einen Grenzwert von 90 mg/L CSB unterschreiten, sodass die meisten Zellstoffhersteller in China die vorhandenen Kläranlagen auf den neuesten Stand umrüsten müssen. Aufgrund der oben genannten Hintergründe soll in dieser Arbeit ein optimiertes und effizientes Behandlungsverfahren bzw. eine Verfahrenskombination zur Papierabwasserbehandlung mit Hilfe moderner deutscher Abwasserbehandlungstechnologien in China entwickelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine halbtechnische Verfahrenskombination bestehend aus den Verfahrensschritten Mikro-Elektrolyse Verfahren (MEV) - Hochlastbelebung - Biofilter und UASB-Reaktor - Biofilter untersucht. Bei der CSB-Eingangskonzentration des Abwassers von ca. 1.000-2.300 mg/L konnte mit keiner der Verfahrensketten die staatlich geforderte Ablaufkonzentration von CSB < 90 mg/L [GB 3544-2008] eingehalten werden. Die typischen Ablaufkonzentrationen betragen 140 -180 mg/L. Mit der Verfahrenskombination (MEV - UASB-Reaktor - Hochlastbelebung - Biofilter) konnten im Labormaßstab CSB-Ablaufkonzentrationen von ca. 100 mg CSB/L erreicht und somit die regional geforderte CSB-Ablaufkonzentration von 120 mg/L [DB37/336-2003] eingehalten werden. Die staatlich geforderte CSB-Ablaufkonzentration von 90 mg/L [GB 3544-2008] konnte nicht erreicht werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass mit einer betrieblichen Optimierung die vorgegebenen Ablaufkonzentrationen eingehalten werden können.

Das Abwasser bei der Zellstoff- und Papierherstellung enthält viele schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen, wie z.B. Lignine, Cellulose und Hemicellulose. Die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers beeinflusst die Effizienz der Abwasserbehandlung und die Wirtschaftlichkeit im besonderen Maße. Die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers konnte durch MEV und UASB-Reaktor verbessert werden. Die Versuche im Labormaßstab sowie im halbtechnischen Maßstab zeigten, dass mit dem Mikro-Elektrolyse-Verfahren (MEV) das Verhältnis von BSB₅ zu CSB des Papierabwassers durchschnittlich von 0,13 auf 0,28 (Labormaßstab) und von 0,29 auf 0,36 (halbtechnischer Maßstab) erhöht werden konnte. Mit dem UASB-Reaktor (halbtechnischer Maßstab) konnte das Verhältnis BSB₅/CSB von 0,36 auf 0,45 gesteigert werden. Die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilungen mittels Gel-Filtration-Chromatographie-Verfahren (GFC-Verfahren) zeigte, dass nach der Elektrolysereaktion große organische Moleküle (> 5.000 Dalton (g/mol)) im

Abwasser in kleine Moleküle (2.500-4.000 g/mol) gespalten und mit dem UASB-Reaktor große organische Moleküle (> 5.500 Dalton (g/mol)) in kleine Moleküle (2.500-3.500 g/mol) umgewandelt wurden. Die Anzahl der kleinen Moleküle stieg nach dem UASB-Reaktor deutlich an.

Die oben genannte Verfahrenskombination (MEV - UASB-Reaktor - Hochlastbelebungs - Biofilter) wurde verfahrenstechnisch beispielhaft für 12.000 m³ Abwasser/d ausgelegt.

Es ist vorgesehen, die im Rahmen dieser Untersuchung ausgearbeiteten Verfahrenskombinationen und Bemessungsergebnisse auf weiteren Papierfabriken der Shandong Provinz bzw. in der gesamten V.R. China hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zu überprüfen und ggf. umzusetzen.

Abstract

China's paper industry is a typical sector of a high environmental impact and a low degree of water re-use due to the raw material composition used for pulp production. In 2009, in China the specific fresh water consumption for the paper production and the degree of water re-use was 55.1 m³/t and 57 %, respectively. In comparison, in Germany it was possible to reduce an average specific water consumption to 14 m³/t of paper through the multiple re-use of process water within the last 30 years. In 2008, in Germany the degree of water re-use for paper production was about 98 %. In the same year, the central government in China tightened the limit values for wastewater discharge from the pulp and paper production. Since then, the limit values for discharged wastewater can't exceed 90 mg COD/L so that most pulp producers have to retrofit the existing wastewater treatment plants. On the basis of the above-mentioned background, this work should develop an optimized and efficient treatment process or a process combination for treatment of paper mill wastewater by using modern German technologies in China.

In the framework of this dissertation a pilot plant including micro-electrolysis (ME) process - high loaded activated sludge (HLAS) stage - biofilter and upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor - biofilter was investigated.

The government-demanded COD concentration in the effluent of less than 90 mg/L [GB 3544-2008] could not be met by any of the investigated processes for the influent COD concentrations between 1.000 and 2.300 mg/L. The typical COD concentrations in the effluent were between 140 and 180 mg/L. The following re-arrangement of the processes (ME - UASB reactor - HLAS stage), investigated in laboratory scale, led to COD concentrations in the effluent as low as 100 mg/L. Therefore, the local-demanded COD concentrations in the effluent of 120 mg/L [DB37/336-2003] could be met. Although, the government-demanded COD concentration in the effluent could not be met, as it was indicated above, it can be expected however that operational optimization of the process will result in meeting the required limit values.

Pulp and paper mill wastewater contains a lot of persistent organic compounds e.g. lignin, cellulose, and hemicellulose. The biodegradability of paper mill wastewater influences the efficiency of wastewater treatment and in particular the process economy. The biodegradability of paper mill wastewater could be improved by using the ME process and UASB reactor. Both, laboratory and pilot scale experiments showed that the ME process had been able to increase a BOD₅/COD ratio of paper mill wastewater on average from 0.13 up to 0.28 (laboratory scale) and from 0.29 to 0.36 (pilot scale). The UASB reactor (pilot scale) could increase the BOD₅/COD ratio from 0.36 to 0.45.

The examination of molecular weight distribution using a gel-filtration chromatography (GFC) analysis showed that the electrolysis reaction had converted bigger molecules (> 5.000 Da (g/mol)) into smaller ones (2.500-4.000 g/mol) in wastewater, whereas the UASB reactor had transformed big organic molecules (>5.500 Da (g/mol)) into small ones (2.500-3.500 g/mol). The number of small molecules significantly increased in the effluent of the UASB reactor.

The above-mentioned processes (ME process - UASB reactor - HLAS - biofilter) exemplary was designed for a capacity of 12.000 m³/d.

It is expected that the process combinations and the design results investigated in this dissertation can be tested at other paper mills in terms of their applicability in Shandong Province or in the People's Republic of China, and possibly implemented.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	VI
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	X
TABELLENVERZEICHNIS.....	XVIII
1 EINFÜHRUNG	1
1.1 HINTERGRUND UND MOTIVATION	1
1.2 ZIELE UND AUFGABENSTELLUNG	4
1.3 PLANUNG UND ABLAUF.....	5
2 WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND	6
2.1 PAPIERINDUSTRIE IN DEUTSCHLAND UND IN CHINA	6
2.1.1 Allgemeines	6
2.1.1.1 Rohstoffzusammensetzung zur Zellstoff- und Papierherstellung	6
2.1.1.2 Aufschlussverfahren	6
2.1.2 Papierindustrie in Deutschland	8
2.1.2.1 Produktion und Verbrauch von Papier, Karton und Pappe	9
2.1.2.2 Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier	10
2.1.2.3 Rohstoffverbrauch und -struktur der Papierindustrie.....	12
2.1.2.4 Herstellungsverfahren der Zellstoffherstellung	14
2.1.2.5 Kurzzusammenfassung.....	16
2.1.3 Papierindustrie in China	16
2.1.3.1 Produktion, Verbrauch und Außenhandel von Papier, Karton und Pappe	17
2.1.3.2 Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier	19
2.1.3.3 Rohstoffverbrauch und -struktur der Papierindustrie.....	20
2.1.3.4 Zellstoffherstellungsverfahren.....	22
2.1.3.5 Kurzzusammenfassung.....	23
2.2 PAPIERABWASSERBEHANDLUNG UND WASSERKREISLAUFFÜHRUNG IN DER PAPIERINDUSTRIE	24
2.2.1 Allgemeines	24
2.2.2 Abwasseranfall und Stand der Abwasserbehandlung sowie Wasserkreislaufführung der Papierindustrie in Deutschland	27
2.2.2.1 Gesetzliche Grundlagen zur Papierabwasserbehandlung in Deutschland.....	27
2.2.2.2 Abwasseranfall und Schmutzfracht	29
2.2.2.3 Stand der Abwasserbehandlung in der Papier- und Zellstoffindustrie in Deutschland	31
2.2.2.4 Stand der Wasserkreislaufführung in der Papier- und Zellstoffindustrie in Deutschland	33
2.2.2.5 Schlussfolgerungen hinsichtlich des bisherigen technischen Standes bei der Papierabwasserbehandlung in Deutschland.....	35
2.2.3 Abwasseranfall und Stand der Abwasserbehandlung und Wasserkreislaufführung der Papierindustrie in China	36
2.2.3.1 Gesetzliche Grundlagen zur Papierabwasserbehandlung in China	36

2.2.3.2	Abwasseranfall und Schmutzfracht	38
2.2.3.3	Laugerückgewinnung bei der Zellstoffherstellung	44
2.2.3.4	Stand der Abwasserbehandlung in der Papier- und Zellstoffindustrie Chinas	46
2.2.3.5	Stand der Wasserkreislaufführung in der Papier- und Zellstoffindustrie Chinas	53
2.2.3.6	Schlussfolgerungen bezüglich der Papierabwasserbehandlung in China	55
2.3	ZUSAMMENFASSUNG.....	56
3	WASSER- UND STOFFFLUSSBILANZ DER PAPIERFABRIK IN QUFU.....	58
3.1	EINLEITUNG	58
3.2	MATERIAL UND METHODEN.....	58
3.3	ERGEBNISSE	60
3.3.1	Messwerte aus verschiedenen Produktionsprozessen der Papierfabrik und verschiedener Behandlungsstufen der Kläranlage	60
3.3.2	Rohstoffaufbereitungsprozess und Kochung zur Zellstoffaufschlusslösung	62
3.3.3	Schwarzzellstoffwaschen, Schwarzlaugeabtrennung und Eindickung	65
3.3.4	Bleichen des Rohzellstoffs	67
3.3.5	Papierbildung	69
3.3.6	Laugerückgewinnungsprozess	72
3.3.7	Kläranlage der Qufu-Papierfabrik	74
3.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	76
4	BIOLOGISCHE ABBAUBARKEIT VON PAPIERABWASSER (LABORMABSTAB) 78	
4.1	LIGNIN IM PAPIERABWASSER	78
4.2	MIKRO ELEKTROLYSEVERFAHREN (MEV)	79
4.2.1	Funktionsprinzipien des MEV	79
4.2.2	Einsatz des MEVs zur Papierabwasserbehandlung	81
4.3	MATERIAL UND METHODEN.....	81
4.3.1	Abwasser und Versuchsanlage	81
4.3.1.1	Abwasser	81
4.3.1.2	Laborversuchsanlage	81
4.3.2	Versuchungsprogramm und Versuchsdurchführung	82
4.3.2.1	Versuchsprogramm.....	82
4.3.2.2	Probenahme und Analyseprogramm.....	83
4.4	ERGEBNISSE	84
4.4.1	Einfluss der Reaktionszeit und des pH-Wertes	84
4.4.2	Einfluss der Gelöst- Sauerstoffkonzentration	87
4.4.3	Veränderung der biologischen Abbaubarkeit	88
4.4.4	Vergleich des MEV Verfahrens mit der chemischen Fällung	89
4.4.4.1	Material und Messgeräte zum Fällungstest.....	90
4.4.4.2	Durchführung der Fälltests	91
4.4.4.3	Versuchsergebnisse:	91
4.5	ZWISCHENZUSAMMENFASSUNG I UND SCHLUSSFOLGERUNG I.....	95

4.6	UNTERSUCHUNG DER ADSORPTIONSLEISTUNG DES MEVS (LABORMAßSTAB)	97
4.6.1	Allgemeines	97
4.6.2	Material und Methoden	98
4.6.3	Ergebnisse des Teil I	100
4.6.3.1	Veränderung der CSB-Konzentration.....	100
4.6.3.2	Einfluss der CSB-Konzentration des Abwassers	100
4.6.3.3	Einfluss der Dosiermenge des Adsorbens.....	101
4.6.4	Ergebnisse des Teil II	102
4.6.4.1	Adsorptionsisotherme nach der Freundlichen-Gleichung.....	102
4.6.5	Zwischenzusammenfassung II	103
4.7	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG	104
5	DURCHFÜHRUNG DER HALBTECHNISCHEN VERSUCHE IN QUFU	105
5.1	ALLGEMEINES	105
5.2	MATERIAL UND METHODEN	105
5.2.1	Versuchsanlage	105
5.2.2	Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung	107
5.2.2.1	Versuchsplanung mittels Taguchi Methode.....	108
5.2.2.2	Betriebsphasen und Versuchsdurchführung	111
5.2.2.3	Probenahme und Analyseprogramm.....	116
5.3	VERSUCHSERGEBNISSE.....	121
5.3.1	Einfahrbetrieb bei den halbtechnischen Versuchen	121
5.3.2	Versuchsergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage	123
5.3.2.1	Vorbehandlungsstufe: Rechen + Vorklärung + Mikro-Elektrolyseverfahren	124
5.3.2.2	Aerob-aerobe Behandlungsstufe (Hochlastbelebung + Biofilter I).....	134
5.3.2.3	Anaerob-aerobe Behandlungsstufe (UASB-Reaktor + Biofilter II)	144
5.3.2.4	Zwischenzusammenfassung I	155
5.3.3	Ermittlung der Bemessungsparameter der einzelnen Behandlungsstufen	156
5.3.3.1	Allgemeines.....	156
5.3.3.2	Taguchi-Methode zur Festlegung der Betriebsparameter	156
5.3.3.3	Vorbehandlungsstufe: Mikro-Elektrolyseverfahren	159
5.3.3.4	Hochlastbelebung	167
5.3.3.5	Biofilter I.....	171
5.3.3.6	UASB-Reaktor.....	177
5.3.3.7	Biofilter II.....	182
5.3.3.8	Zwischenzusammenfassung II.....	188
5.3.4	Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen und Veränderung des Ligningehaltes im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen	189
5.3.4.1	Einleitung	189
5.3.4.2	Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen	190
5.3.4.3	Veränderung der Lignin-Konzentration im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen	194

5.3.4.4	Zwischenzusammenfassung III.....	197
5.4	GESAMTZUSAMMENFASSUNG	198
6	OPTIMIERUNG DER VERFAHRENSKOMBINATIONEN IM LABORMAßSTAB. 200	
6.1	MATERIAL UND METHODEN.....	200
6.2	ERGEBNISSE	201
6.2.1	Einfahrphase	201
6.2.2	Versuchsergebnisse im Regelbetrieb	201
6.2.3	Leistungsvergleich der drei Belebungsverfahrenvarianten	204
6.2.4	Leistungsvergleich der nachgeschalteten Biofilter	206
6.3	ZUSAMMENFASSUNG.....	208
7	BEMESSUNG DER GEWÄHLTEN VERFAHRENSKOMBINATION	209
7.1	EINLEITUNG	209
7.2	BEMESSUNG DER KLÄRANLAGE.....	209
7.2.1	Randbedingungen der Bemessung	209
7.2.1.1	Abwasserzufluss	209
7.2.1.2	Schmutzkonzentration und –frachten / Ausbaugröße	209
7.2.2	Verfahrenstechnisches Konzept und Bemessung	210
7.2.2.1	Rechenanlage und Zulaufpumpwerk	213
7.2.2.2	Siebanlage (Siebtrommel) und Vorklärung	214
7.2.2.3	Vorbehandlungsstufe: Mikro-Elektrolyse Verfahren.....	215
7.2.2.4	UASB-Reaktor	216
7.2.2.5	Hochlastbelegung	217
7.2.2.6	Rücklaufschlammumpwerk	218
7.2.2.7	Nachklärung	218
7.2.2.8	Dosiereinrichtung	219
7.2.2.9	Schlammvorlagebehälter	220
7.2.2.10	Schlammwässerung	220
7.2.2.11	Biofilter	221
7.2.2.12	Gebälsestation	223
7.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der verfahrenstechnischen Bemessung	223
8	SCHLUSSFOLGERUNG	227
8.1	WISSENSCHAFTLICHE SCHLUSSFOLGERUNG	227
8.2	SCHLUSSFOLGERUNG FÜR DIE PRAXIS.....	230
9	ZUSAMMENFASSUNG.....	232
10	LITERATUR	237
11	ANHANG	242

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Aufschlussverfahren von Faserrohstoff zur Holzstoff- und Zellstoffherstellung (aus Handbuch der Papierherstellung (J.H.Bos et al. 1999) und Abwasserbehandlung bei der Zellstoff- und Papierindustrie (Yang 2001) zusammengefasst).....	8
Abbildung 2-2: Produktion und Verbrauch an Papier, Karton und Pappe in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)	9
Abbildung 2-3: Außenhandel von Papier, Karton und Pappe in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)	10
Abbildung 2-4: Importmenge von Zellstoff, Holzstoff und Altpapier in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)	11
Abbildung 2-5: Exportmenge von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)	11
Abbildung 2-6: Rohstoffeinsatz zur Papierherstellung von 2000 bis 2008 in Deutschland (VDP 2009)	13
Abbildung 2-7: Rohstoffeinsatz zur Papierherstellung in Deutschland der Jahre 2000 und 2008 (VDP 2009).....	13
Abbildung 2-8: Produktion, Verbrauch und Import von Holzstoff in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)	14
Abbildung 2-9: Produktion, Verbrauch, Import und Export von Zellstoff von 2000 bis 2008 in Deutschland (VDP 2009)	15
Abbildung 2-10: Produktion, Verbrauch, Import und Export von Altpapier von 2000 bis 2008 in Deutschland (VDP 2009)	15
Abbildung 2-11: Produktion und Verbrauch von Papier, Karton und Pappe von 2000 bis 2010 in China (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011)	18
Abbildung 2-12: Import und Export von Papier, Karton und Pappe von 2000 bis 2010 in China (CPA 2011, CPA 2010, CPA 2009).....	18
Abbildung 2-13: Import und Export von Zellstoff von 2000 bis 2010 in China (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011).....	19
Abbildung 2-14: Import und Export von Altpapier von 2000 bis 2010 in China (CPA 2011, CPA 2010, CPA 2009).....	20
Abbildung 2-15: Einsatz der in China hergestellten Rohstoffe zur Papierherstellung von 2000 bis 2010 in China (CPA 2011, CPA 2010, CPA 2009).....	21
Abbildung 2-16: Anteil am Rohstoffeinsatz zur Papierherstellung in China im Jahr 2000 und 2010 (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011)	21

Abbildung 2-17: Zusammensetzung des Zellstoffes zur Papierherstellung in China im Vergleich von 2000 bis 2010 (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011)	22
Abbildung 2-18: Abwasserströme- und Arten bei der Papierproduktion in China	24
Abbildung 2-19: Vereinfachtes Schema der Wasserführung einer Papierfabrik (spezifische Wassermengen bezogen auf die Bruttomaschinenkapazität je Tonne Produkt) (DWA 2011).....	26
Abbildung 2-20: Entwicklung der mittleren spezifischen Abwassermenge in der deutschen Papierindustrie (H. Jung et al. 2009)	30
Abbildung 2-21: Spezifische Abwassermenge bezogen auf Produktionsgruppen in der deutschen Papierindustrie (H. Jung et al. 2009)	30
Abbildung 2-22: Spezifische CSB-Frachten der Abwässer aus der Papierproduktion in der deutschen Papierindustrie mit Streubreiten (H. Jung et al. 2006)	31
Abbildung 2-23: Übersicht über bewährte Verfahrensketten zur Abwasserreinigung in der Zellstoff- und Papierindustrie (Möbius 2011)	32
Abbildung 2-24: Anteil der Verfahren zur anaeroben (links) bzw. aeroben (rechts) biologischen Reinigung in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie (H. Jung et al. 2009)	33
Abbildung 2-25: Entwicklungsphasen des Wasserhaushalts in der deutschen Papierindustrie (nach Zippel 1999).....	34
Abbildung 2-26: Entwicklung des spezifische Frischwasserbedarfs sowie der Wasserwiederverwendungsrate in der deutschen Papierindustrie (nach U. Hamm & Götsching 2002)	35
Abbildung 2-27: Abwassermengen und CSB-Frachten der wichtigsten Industriebranchen Chinas (MEP, 2008)	38
Abbildung 2-28: Entwicklung der mittleren spezifischen Frischwassermenge in der chinesischen Zellstoff- und Papierindustrie (CPA 2006, CPA 2009, CPA 2011, CPA 2010).....	39
Abbildung 2-29: Typisches Abwasserbehandlungsverfahren in China bei der chemischen Zellstoffherstellung (* Flotation zur weitergehenden Feststoffabtrennung; siehe Abbildung 3-7)	49
Abbildung 2-30: Typisches Abwasserbehandlungsverfahren in China bei der Halbzellstoffherstellung	51
Abbildung 2-31: Typisches Abwasserbehandlungsverfahren in China bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier	52
Abbildung 2-32: Wasserwiederverwendungsrate der Papierindustrie in China (Quelle: CPA).....	54
Abbildung 2-33: Die spezifische Schmutzfracht und Abwassermenge der Zellstoff- und Papierherstellung in Deutschland und in China (Quelle: BVT und MEP).....	57
Abbildung 3-1: Probenahmestelle der Wasser- und Stoffflussbilanz in der Papierfabrik Qufu.....	59
Abbildung 3-2: Rohstoffaufbereitung und Rohstoffaufschlussprozesse in der Papierfabrik Qufu ...	64
Abbildungsverzeichnis	XI

Abbildung 3-3: Schwarzzellstoffwaschen und Schwarzlaugenabtrennung in der Papierfabrik Qufu.....	66
Abbildung 3-4: Schwarzzellstoffsartierung und Bleichen in der Papierfabrik.....	68
Abbildung 3-5: Wasserkreislauf während der Papierbildung in der Papierfabrik	71
Abbildung 3-6: Laugerückgewinnungsanlage in der Papierfabrik.....	73
Abbildung 3-7: Kläranlage der Qufu Papierfabrik.....	75
Abbildung 4-1: Langkettige Lignine	78
Abbildung 4-2: Laborversuchsanlage zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit des Papierabwassers	82
Abbildung 4-3: Veränderung der CSB-Konzentration des Mittelstufenabwassers.....	84
Abbildung 4-4: Veränderung der CSB-Wirkungsgrade des Mittelstufenabwassers.....	85
Abbildung 4-5: Veränderung der CSB-Wirkungsgrade der dünnen Schwarzlauge.....	85
Abbildung 4-6: Veränderung der CSB-Wirkungsgrade der dünnen Schwarzlauge.....	86
Abbildung 4-7: Veränderung der CSB-Wirkungsgrad mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (Reaktionszeit: 4 h; pH-Wert An = ca. 6,0),.....	87
Abbildung 4-8: Veränderung der CSB- und BSB ₅ -Konzentration der Mittelstufenabwasser des MEVs (pH-Wert An = ca. 6,0).....	88
Abbildung 4-9: Veränderung der BSB ₅ /CSB-Verhältnisse des Mittelstufenabwassers des MEVs (pH-Wert An = ca. 6,0)	89
Abbildung 4-10: Laborversuchsanlage zum Fällungstest	90
Abbildung 4-11: Veränderung der pH-Werte mit zunehmender Dosiermenge der Fällmitteln.....	91
Abbildung 4-12: Veränderung der CSB-Konzentration mit und ohne Fällmittel (FeCl ₃)	92
Abbildung 4-13: Veränderung der CSB-Konzentration mit und ohne Fällmittel (Fe ₂ (SO ₄) ₃).....	92
Abbildung 4-14: Veränderung der CSB-Konzentration mit und ohne Fällmittel (PAC).....	93
Abbildung 4-15: Veränderung des CSB-Wirkungsgrads mit und ohne Fällmittel (FeCl ₃)	94
Abbildung 4-16: Veränderung des CSB-Wirkungsgrads mit und ohne Fällmittel (Fe ₂ (SO ₄) ₃).....	94
Abbildung 4-17: Veränderung des CSB-Wirkungsgrads mit und ohne Fällmittel (PAC).....	95
Abbildung 4-18: CSB-Wirkungsgrad des MEVs und der Fällung.....	96
Abbildung 4-19: Chemikalienkosten von MEV und Fällmittel zur Abwasserbehandlung (Preis von Schwefelsäure und Lauge: China, Jahr 2008; Preis von Fällmittel: Firma KEMIRA Deutschland, Jahr 2008)	97
Abbildung 4-20: Veränderung der CSB-Konzentration während der Adsorption der Eisenspäne (Dosiermenge: 25 Gramm)	100
Abbildung 4-21: Adsorptionskapazität der Eisenspäne mit verschiedener CSB-Konzentration	101

Abbildung 4-22: Adsorptionskapazität mit verschiedenen Dosiermenge des Adsorbens (Eisenspäne).....	102
Abbildung 4-23: Adsorptionsisotherme der Eisenspäne nach der Freundlich-Gleichung (siehe Kapitel 4.6.1: $\log_{10}k = 0,1691$; $1/n = 0,1494$).....	103
Abbildung 5-1: Vorbehandlungsstufe (Rechen + Mikroelektrolyse-Verfahren + Zwischenklärung) der halbtechnischen Versuchsanlage.....	106
Abbildung 5-2: Aerobe - aerobe biologische Behandlungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage.....	106
Abbildung 5-3: Anaerob - aerob biologische Behandlungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage.....	106
Abbildung 5-4: Eisenspäne vor dem Waschen im MEV.....	121
Abbildung 5-5: Mikroskopische Darstellung des Glockentierchens, des Rädertierchens usw. im Belebtschlamm der Hochlastbelegung.....	122
Abbildung 5-6: Pellets im UASB-Reaktor.....	123
Abbildung 5-7: Veränderung der Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der ersten Betriebsphasen.....	125
Abbildung 5-8: Veränderung der CSB-Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	126
Abbildung 5-9: Veränderung der CSB-Konzentration und –Wirkungsgrad der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	126
Abbildung 5-10: Veränderung der gelösten CSB-Konzentration und –Wirkungsgrad der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	127
Abbildung 5-11: Veränderung der $CSB_{gelöst}/CSB$ -Verhältnisse der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	127
Abbildung 5-12: Veränderung der BSB_5 -Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	129
Abbildung 5-13: Veränderung der BSB_5 -Konzentration und –Wirkungsgrad der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	129
Abbildung 5-14: Veränderung der BSB_5/CSB -Verhältnisse der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	130
Abbildung 5-15: Veränderung der TS-Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	131
Abbildung 5-16: Veränderung der TS-Konzentration und des –Wirkungsgrades der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	132
Abbildung 5-17: Veränderung der Färbung der Vorbehandlungsstufe während der kompletten Betriebsphasen.....	133

Abbildung 5-18: Veränderung der Färbung der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	134
Abbildung 5-19: Veränderung der CSB-Konzentration der aerob-aerobe Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	136
Abbildung 5-20: Veränderung der CSB-Konzentration und des –Wirkungsgrades der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	137
Abbildung 5-21: Veränderung der CSB _{gelöst} -Konzentration und des –Wirkungsgrades der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	137
Abbildung 5-22: Veränderung des CSB _{gelöst} /CSB-Verhältnis der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	138
Abbildung 5-23: Veränderung der BSB ₅ -Konzentration der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	139
Abbildung 5-24: Veränderung der BSB ₅ -Konzentration und des BSB ₅ –Wirkungsgrads der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	139
Abbildung 5-25: Veränderung der BSB ₅ /CSB-Verhältnisse der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	140
Abbildung 5-26: Veränderung der TS-Konzentration der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen	141
Abbildung 5-27: Veränderung der TS-Konzentration und des TS–Wirkungsgrads der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	142
Abbildung 5-28: Veränderung der Färbung mit der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	143
Abbildung 5-29: Veränderung der Färbung und deren Wirkungsgrad der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen.....	144
Abbildung 5-30: CSB-TOC Verhältnis während den Betriebsphase von 1 bis 5 bei der aerob-aeroben Behandlungsstraße	145
Abbildung 5-31: CSB-TOC Verhältnis während den Betriebsphase von 6 bis 9 bei der aerob-aeroben Behandlungsstraße	146
Abbildung 5-32: Veränderung der CSB-Konzentration der anaerob-aeroben Behandlungsstufe ..	147
Abbildung 5-33: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrads der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen	148
Abbildung 5-34: Veränderung der CSB _{gelöst} -Konzentration und des CSB _{gelöst} –Wirkungsgrads der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen	148
Abbildung 5-35: Veränderung der CSB _{gelöst} /CSB-Verhältnisse der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	149
Abbildung 5-36: Veränderung der BSB ₅ -Konzentration der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	150

Abbildung 5-37: Veränderung der BSB ₅ -Konzentration und des BSB ₅ -Wirkungsgrads der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	151
Abbildung 5-38: Veränderung der BSB ₅ /CSB-Verhältnisse der anaerob-aerobe Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	152
Abbildung 5-39: Veränderung der TS-Konzentration der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen	153
Abbildung 5-40: Veränderung der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen.....	153
Abbildung 5-41: Veränderung der Färbung mit der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	154
Abbildung 5-42: Veränderung der Färbung und deren Wirkungsgrad der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen	155
Abbildung 5-43: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades durch das MEV	160
Abbildung 5-44: Veränderung der BSB ₅ /CSB-Verhältnisse beim MEV	161
Abbildung 5-45: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades und des Wirkungsgrades des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses als Funktion des pH-Wertes	164
Abbildung 5-46: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades und des Wirkungsgrades des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses unter verschiedenen Gelöst-Sauerstoffkonzentration des MEVs	165
Abbildung 5-47: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades und des Wirkungsgrades des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses bei verschiedenen Reaktionszeiten im MEV-Reaktor	166
Abbildung 5-48: Änderung der CSB-Konzentration und des –Wirkungsgrades der Hochlastbelebung	167
Abbildung 5-49: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Schlammaltern in der Hochlastbelebung	169
Abbildung 5-50: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen hydraulischen Aufenthaltzeiten der Hochlastbelebung.....	170
Abbildung 5-51: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen der Hochlastbelebung	171
Abbildung 5-52: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades der Biofilter I	172
Abbildung 5-53: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Zirkulationsgraden des Biofilters I	174
Abbildung 5-54: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten der Biofilter I	175

Abbildung 5-55: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten der Biofilter I.....	176
Abbildung 5-56: Veränderung der CSB-Konzentration der Biofilter I mit der Betthöhe.....	177
Abbildung 5-57: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades des UASB Reaktors	178
Abbildung 5-58: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen hydraulischen Aufenthaltzeiten im UASB-Reaktor	180
Abbildung 5-59: Veränderung der Biogasproduktion im UASB Reaktors.....	181
Abbildung 5-60: Veränderung der BSB ₅ /CSB-Verhältnisse des UASB Reaktors	182
Abbildung 5-61: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades des Biofilters II.....	183
Abbildung 5-62: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Zirkulationsgraden der Biofilter II	185
Abbildung 5-63: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Filtergeschwindigkeit der Biofilter II	186
Abbildung 5-64: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Luftgeschwindigkeit des Biofilters II	187
Abbildung 5-65: Veränderung der CSB-Konzentration des Biofilters II über die Betthöhe	188
Abbildung 5-66: Molekulargewichtverteilung des Ablaufs der aerob-aeroben Behandlungsstufe	191
Abbildung 5-67: Molekulargewichtverteilung des Ablaufs der anaerob-aeroben Behandlungsstufe	193
Abbildung 5-68: Lignin-Extraktionsverfahren (Quelle: Shandong Academy of Environmental Science, Key Laboratory)	195
Abbildung 5-69: Lignin-Standardkurve (Quelle: Shandong Academy of Environmental Science, Key Laboratory).....	196
Abbildung 5-70: Lignin- und CSB-Konzentration sowie Lignin-Wirkungsgrad im Ablauf der verschiedenen Behandlungsstufen	196
Abbildung 6-1: Laborversuche im halbtechnischen Maßstab	200
Abbildung 6-2: Veränderungen der CSB-Konzentrationen	202
Abbildung 6-3: Veränderungen der BSB ₅ -Konzentrationen.....	202
Abbildung 6-4: Veränderungen der TS-Konzentrationen	203
Abbildung 6-5: Veränderung der BSB ₅ /CSB-Verhältnisse.....	204
Abbildung 6-6: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades der verschiedenen Belebungsverfahrenvarianten	205

Abbildung 6-7: Veränderung der BSB ₅ -Konzentration und des BSB ₅ -Wirkungsgrades der verschiedenen Belebungsverfahrensvananten.....	205
Abbildung 6-8: Veränderung der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades der verschiedenen Belebungsverfahrensvananten.....	206
Abbildung 6-9: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades bei nachgeschalteten Biofiltern	207
Abbildung 6-10: Veränderung der BSB ₅ -Konzentration und des BSB ₅ -Wirkungsgrades bei nachgeschalteten Biofiltern	207
Abbildung 6-11: Veränderung der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades bei nachgeschalteten Biofiltern	208
Abbildung 7-1: Verfahrensflißbild der Kläranlage	212

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Klassifizierung der Einengung von Papierfabrikwasserkreislaufen (U. Hamm & Götsching 2002).....	27
Tabelle 2-2: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser aus der Herstellung von Zellstoffen	28
Tabelle 2-3: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser aus der Herstellung von Papier und Pappe (Anhang 28, Stand 2004)	28
Tabelle 2-4: BVT-Werte für die Wasserbelastung bei Anlage Holzstoff- und Zellstoffherstellung bei verschiedenen Aufschlussverfahren (Stand 2003) (CEPI 2003).....	29
Tabelle 2-5: Grenzwerte von Abwässern aus dem Schutzgebiet der der Süd-Nord- Wassertransferkanäle in der Shandong Provinz [DB37/599-2006] (Shan Dong Province Along the Line Of South-North Water Transfer Water Pollutants Discharge Standards Systems, gültig für den Zeitraum ab 01.03.2006).....	37
Tabelle 2-6: Spezifische Abwassermenge und spezifische Frachten der Summenparameter CSB und BSB ₅ aus der chemischen Zellstoffherstellung (MEP 2008)	40
Tabelle 2-7: Spezifische Abwassermenge und spezifische Schmutzfracht der Summenparameter aus der mechanischen Zellstoffherstellung (MEP 2008)	42
Tabelle 2-8: Spezifische Abwassermenge und spezifische Frachten aus der Halbzellstoff- herstellung (MEP 2008)	42
Tabelle 2-9: Spezifische Abwassermenge und spezifische Frachten aus der Zellstoffherstellung mit Altpapier als Rohstoff (MEP 2008).....	43
Tabelle: 2-10: Spezifische Abwassermenge und spezifische Fracht aus der Papierproduktion (MEP 2008).....	44
Tabelle 2-11: Schwarzlaugeabtrennungsgrad und Laugerückgewinnungsgrad bei verschiedenen chemischen Zellstoffherstellungsverfahren und Rohstoffzusammensetzungen (CPA 2009)	45
Tabelle 2-12: Auswahl von Kläranlagen bei der chemischen Zellstoffherstellern in China (Lin 2004)	50
Tabelle 2-13: Kläranlagen mit Altpapier als Rohstoff in China (Shi et al. 2001).....	53
Tabelle 3-1: Messwerte der Wasserproben aus verschiedenen Produktionsprozessen und Abwasserbehandlungsstufen	61
Tabelle 3-2: Spezifische Frachten der Abwässer aus verschiedenen Produktionsprozessen und Abwasserbehandlungsstufen	62
Tabelle 3-3: Rohstoff- und Chemikalienverbrauch zur Zellstoffherstellung der Papierfabrik Qufu	63

Tabelle 3-4: Rohstoffverbrauch und Chemikalienverbrauch zur Papierbildung in der Qufu Papierfabrik	70
Tabelle 4-1: Abwasserparameter und Fällmittel.....	90
Tabelle 5-1: Einflussfaktoren und Levels der Versuche (Liu et al. 2009).....	108
Tabelle 5-2: L_9 (3^3) Orthogonal Matrixtabelle von der Taguchi Methode (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009)	109
Tabelle 5-3: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der Vorbehandlungsstufe (MEV) ...	111
Tabelle 5-4: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der Hochlastbelebun (aerob-aerobe Behandlungsstraße)	111
Tabelle 5-5: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der Biofilter I nach der Hochlastbelebun (aerob-aerobe Behandlungsstraße)	112
Tabelle 5-6: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der anaerob-aeroben Behandlungsstraße.....	112
Tabelle 5-7: Betriebsphase der halbtechnischen Versuchsanlage zur Untersuchung des Papierabwassers (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009)	113
Tabelle 5-8: Übersicht über die Betriebszeit der einzelnen Versuchsphase.....	116
Tabelle 5-9: Anzahl der nasschemischen Analysen	117
Tabelle 5-10: Analyseverfahren und Messgeräte	120
Tabelle 5-11: Betriebsphasen, Bemessungsparameter und maßgebende Zielparameter mit orthogonaler Matrixtabelle (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009).....	157
Tabelle 5-12: Zu bestimmende Größen zur Berechnung des Einflusses der Bemessungs- parameter mit orthogonaler Matrixtabelle (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009) ..	158
Tabelle 5-13: Versuchsbedingungen des MEVs.....	159
Tabelle 5-14: Auswertungsergebnisse I (Wirkungsgrad BSB ₅ /CSB-Verhältnis) mit der orthogonalen Matrix des MEVs	162
Tabelle 5-15: Auswertungsergebnisse II (Wirkungsgrad BSB ₅ /CSB-Verhältnis) mit der orthogonalen Matrix des MEVs	162
Tabelle 5-16: Auswertungsergebnisse I (CSB-Wirkungsgrad) mit der orthogonalen Matrix des MEVs.....	163
Tabelle 5-17: Auswertungsergebnisse II (CSB-Wirkungsgrad) mit der orthogonalen Matrix des MEVs.....	163
Tabelle 5-18: Versuchsbedingungen der Hochlastbelebun	167
Tabelle 5-19: Auswertungsergebnisse I mit orthogonaler Matrix der Hochlastbelebun	168
Tabelle 5-20: Auswertungsergebnisse II mit orthogonaler Matrix der Hochlastbelebun.....	168
Tabelle 5-21: Versuchsbedingungen der Biofilter I	172

Tabelle 5-22: Auswertungsergebnisse I mit orthogonaler Matrix der Biofilter I.....	173
Tabelle 5-23: Auswertungsergebnisse II mit orthogonaler Matrix der Biofilter I	173
Tabelle 5-24: Versuchsbedingungen des UASB-Reaktors	177
Tabelle 5-25: Ergebnisse I der orthogonalen Matrix-Methode mit dem UASB-Reaktor	178
Tabelle 5-26: Ergebnisse II der orthogonalen Matrix-Methode mit dem UASB-Reaktor.....	179
Tabelle 5-27: Versuchsbedingungen Biofilter II.....	183
Tabelle 5-28: Auswertungsergebnisse I mit der orthogonalen Matrix-Methode	184
Tabelle 5-29: Auswertungsergebnisse II mit der orthogonalen Matrix-Methode.....	184
Tabelle 6-1: Übersicht über die Betriebsparameter der Laborversuchsanlage.....	201
Tabelle 7-1: Zu- und Ablaufwerte der geplanten Kläranlage.....	210
Tabelle 7-2: Ergebnisse der verfahrenstechnischen Bemessung I	223
Tabelle 7-3: Ergebnisse der verfahrenstechnischen Bemessung II.....	225
Tabelle A 1- 1: Grenzwerte von Abwässern aus Papierfabriken mit Zellstoff aus Stroh [DB37/336-2003]. (gültig für den Zeitraum ab 01.01.2010)	242
Tabelle A 1- 2: Grenzwerte von Abwässern aus Zellstoff- und Papierhersteller [GB3544-2008] .	243
Tabelle A 5- 1: Zulaufparameter der halbtechnische Versuchsanlage.....	244
Tabelle A 5- 2: Abwasserparameter des Zulaufs und des Ablaufs der Vorklärung.....	245
Tabelle A 5- 3: Abwasserparameter des Zulaufs und Ablaufs des MEVs	247
Tabelle A 5- 4: Abwasserparameter des Zulaufs und Ablaufs der Hochlastbelebung.....	248
Tabelle A 5- 5: Abwasserparameter des Zulaufs und Ablaufs der Biofilter I.....	250
Tabelle A 5- 6: Abwasserparameter des Zulaufs und des Ablaufs des UASB-Reaktors	252
Tabelle A 5- 7: Abwasserparameter des Zulaufs und des Ablaufs der Biofilter II.....	253

Abkürzungen I

Kurzzeichen	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Fläche (Indes bezeichnet die Zuordnung, z.B. A _{NKB})
Alpha, α		Sauerstoffübertragungsfaktor in Belebungsbecken
AFS	mg/l	abfiltrierbare Feststoffe
AOX	ug/l mg/kg	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (Wasser); Adsorbierte organische Halogenverbindungen (Schlamm)
ARA		Abwasserreinigungsanlage
aS	ml/l	Absetzbare Feststoffe
B _A	kg/(m ² * h)	Feststoffflächenbelastung
BB		Belebungsbecken
B _R	kg/(m ³ * d)	Raumbelastung (eines Bioreaktors, z.B. für BSB B _{R,BSB} oder für CSB B _{R,CSB})
B _{TS}	kg/(kg * d)	Schlammbelastung (im Bioreaktor bezogen auf die Biomasse, für BSB B _{TS,BSB})
BSB	mg/l	Biologischer Sauerstoffbedarf (in 5 Tagen: BSB ₅)
c	mg/l	Konzentration
CSB	mg/l	Chemischer Sauerstoffbedarf
CTMP		Partiell chemisch aufgeschlossener thermo-mechanischer Holzstoff (chemo thermo mechanical pulp)
DOC	mg/l	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
GR	%	Glührückstand
GV	%	Glühverlust
HRT	h	theoretische Aufenthaltszeit in einem Reaktionsraum (hydraulic retention time)
ISV	ml/g	Schlammvolumenindex (auch kurz Schlammindex)
NH ₄ -N	mg/l	Ammonium-Stickstoff
NKB		Nachklärbecken
OC _R	kg/(m ³ * h)	Sauerstoffzufuhr (im Belebungsbecken)
OV _R	kg/(m ³ * h)	Sauerstoffzufuhr (im Belebungsbecken)
OC _R	kg/(m ³ * h)	Sauerstoffverbrauch (im Belebungsbecken)
OC _N	kg/kWh	Sauerstoffenergieertrag (im Belebungsbecken)

Abkürzungen II

Kurzzeichen	Einheit	Bezeichnung
Q		Durchflussmenge pro Zeiteinheit
Q _h	m ³ /h	Durchflussmenge pro Stunde
Q _d	m ³ /d	Durchflussmenge pro Tag
q _A	m ³ /(m ² * h) bzw. m/h	Hydraulische Flächenbelastung
q _{sv}	l/(m ² * h)	Schlammvolumenbeschickung des Nachklärbeckens
Quot		Quotient BSB/CSB (Index für Zu- oder Ablauf)
RMP		Refinerschliff (Holzstoff; refiner mechanical pulp)
RS		Rücklaufschlamm der Belebungsanlage
RV	%	Rücklaufverhältnis des RS (Rückschlammverhältnis)
ss	mg/l	Suspendierte Stoffe, abfiltrierbare Feststoffe (AFS)
t _{TS}	d	Schlammalter (Belebtschlamm)
T	°C	Temperatur
t	Tonnen	Gewicht
TCF		Zellstoff, der ohne Anwendung von Chlor und Chlorverbindungen gebleicht wurde (totally chlorine free)
TDS	mg/l	Gesamte gelöste Stoffe (total dissolved solids)
TMP		Thermomechanischer Holzstoff (thermo mechanical pulp)
TOC	mg/l	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TS	mg/l	gesamte Feststoffe (total solids)
TS _{BB}	g/l	Belebtschlammkonzentration im Belebungsbecken
TS _{RS}	g/l	Belebtschlammkonzentration im Rücklaufschlamm
ÜS		Überschussschlamm
ÜS _B	kg/kg	Überschussschlammfall bezogen auf BSB-Abbau
ÜS _R	kg/(m ³ * d)	Überschussschlammfall bezogen auf das Belebungsvolumen
ÜW		Wasserrechtlicher Überwachungswert
V	m ³	Volumen
VKB		Vorklärbecken
VSV	ml/l	Vergleichschlammvolumen

1.1 Hintergrund und Motivation

Wasser gehört zu einem der wichtigsten unersetzbaren Naturschätze. Nach der Reform- und Öffnungspolitik, besonders nach dem Beitritt Chinas zur Welthandelsorganisation (WTO), war ein starker wirtschaftlicher Aufschwung zu verzeichnen. Die Nachfrage nach Wasser, Rohstoffen und Energie stieg mit der zunehmenden Bevölkerung und der wirtschaftlichen Entwicklung stetig an. Obwohl das Bruttoinlandsprodukt in China in den letzten Jahrzehnten um jährlich ca. 10 % anstieg, brachte die Wirtschaftsentwicklung, wie auch in anderen Ländern zuvor, Wasserknappheit und eine hohe Umweltbelastung mit sich. Nachfolgend werden die entsprechenden Probleme aufgezeigt:

❖ Wasserdargebot und Wasserverbrauch in China

- In China lag im Jahr 2008 das spezifische Wasserdargebot bei nur 2.065 m³ pro Einwohner und Jahr (durchschnittlich nutzbares Wasserdargebot = 2.743 Mrd. m³; insgesamt 1,328 Mrd. Einwohner) (MWR 2009) und betrug damit ein Viertel des weltweit durchschnittlichen nutzbaren Wasserdargebots (Wang *et al.* 2008, Song *et al.* 2009).
- Der Wasserverbrauch erhöhte sich von 443,7 Mrd. m³/a in 1980 auf 591,0 Mrd. m³/a in 2008 um ca. 33,2 % (MWR 2009)(The Ministry of Water Resources of the People's Republic of China: MWR). In der Landwirtschaft werden nur 40-50 % des eingesetzten Bewässerungswassers den Pflanzen zurückgeführt. Der Rest wird ungenutzt abgeleitet bzw. versickert im Grundwasser. Der Wasserwiederverwendungsgrad in Industriegebieten beträgt nur 20-40 % (Wang *et al.* 2008).

❖ Gewässerverschmutzungen in China

- Im Jahr 2008 wurden etwa 57,2 Mrd. m³ Abwasser abgeleitet, wovon 33,0 Mrd. m³ Abwasser aus Siedlungsgebieten kamen. Nur 57,4 % des Kommunalabwassers wurden vorher behandelt (MEP 2009) (The Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China: MEP).
- Infolge der wirtschaftlichen Entwicklung wurden die meisten Flüsse aus sieben Haupteinzugsgebieten; hauptsächlich Seen und Küstengebiete, verschmutzt. Ca. 75 % der oben genannten Gewässer (Seen), 52 % der Flussabschnitte in den Städten sind verschmutzt und mehr als 90 % der Gewässer der Innenstädte und 50 % des Grundwassers in den Städten wurden durch unterschiedlich starke Verschmutzungen in Mitleidenschaft gezogen (Song *et al.* 2009).

Der Konflikt zwischen Wirtschaftsentwicklung, Wassermangel und Umweltverschmutzung verhindert das Wirtschaftswachstum in China, besonders auch in der Shangdong Provinz, die hier von besonderem Interesse ist. Durch die Reduzierung des Wasserverbrauchs und infolge der Erhöhung des Wasserwiederverwendungsgrades in der Landwirtschaft und in Industriegebieten wurde eine erfolgreiche Maßnahme zum Wasserressourcenschutz gefunden. In der Shangdong Provinz ist die Papierindustrie eine typische Branche mit hoher Umweltbelastung und niedrigem Wasserwiederverwendungsgrad. Im Gegensatz dazu ist die Papierindustrie in

Deutschland eine traditionell umweltfreundliche Industrie mit geringen Emissionswerten (Göttsching 1992). Aufgrund der Rohstoffzusammensetzung zur Zellstoffherstellung und veralteten Fertigungstechniken besitzt die Papierindustrie in der Shandong Provinz spezifische Besonderheiten.

❖ Papierindustrie und Papierabwasserbehandlung in China

- Weltweit werden zur Papierproduktion 62,6 % Holzfasern, 34,0 % Altpapier und 3,4 % holzfreie Faserstoffe (im Jahr 2001) eingesetzt. In Deutschland wird Zellstoff zu 26,2 % aus Holz, zu 17,1 % aus sonstigen Stoffen und zu 56,6 % aus Altpapier (im Jahr 2005) gewonnen (Kibat 2007). In China wird Zellstoff zu 22,0 % aus Holzfasern, zu 15,0 % aus holzfreien Fasern und zu 63,0 % (im Jahr 2010) aus Altpapier hergestellt (CPA 2011). Im Gegensatz zu Deutschland wird in China anstelle von Holz Stroh, Schilf, Gras und Bambus als großer Rohstoffanteil zur Gewinnung von Rohzellstoff eingesetzt; 64,6 % der in China erzeugten Rohzellstoff und -holzstoffe werden aus diesen Materialien gewonnen. Aufgrund dieser Tatsache und infolge von veralteten Fertigungstechniken fallen große Abwassermengen an.
- Im Jahr 2008 wurden etwa 24,2 Mrd. m³ Abwasser aus Industriegebieten abgeleitet, wovon 4,57 Mrd. m³ Abwasser aus der Papierindustrie stammen. Sie weisen somit einen Gesamtanteil von ca. 18,9 % des gesamten Industrieabwasseranfalls auf (MEP 2009). Im Jahr 2009 wurden insgesamt ca. 10,8 Mrd. m³ Wasser (4,66 Mrd. m³ Frischwasser) zur Zellstoff- und Papierherstellung in China verwendet, woraus sich ein spezifischer Frischwasserbedarf von 55,1 m³/t Papier ergibt. Der Wasserwiederverwendungsgrad beträgt hier nur 57,0 % (CPA 2010, CPA 2011). Im internationalen Vergleich gelang es innerhalb von 30 Jahren durch Mehrfachnutzung des Prozesswassers den durchschnittlichen spezifischen Frischwasserbedarf (deutsche Papierindustrie) auf 14 m³/t Papier zu reduzieren, etwa 4-mal niedriger als in China. Der Wasserwiederverwendungsgrad beträgt in Deutschland im Jahr 2000 ca. 98 % (U. Hamm & Göttsching 2002).

❖ Wassermangel und Papierindustrie in der Shandong Provinz

- In der Shandong Provinz lag das spezifische Wasserdargebot bei nur 344 m³ pro Einwohner und betrug damit nur 14,7 % des durchschnittlichen nutzbaren Wasserdargebots in China (Luo 2003, Song et al. 2009). In der Shandong Provinz herrscht dementsprechend ein „schlimmer Wassermangel“. Zu einer geregelten Wasserversorgung fehlen in normalen Jahren 3,42 Mrd. m³ Wasser, in Jahren mit geringer Regenintensität 6,87 Mrd. m³ und in Dürrejahren sogar insgesamt 10,47 Mrd. m³ (Luo 2003). Im Bereich der Trinkwasserversorgung gibt es in der Provinz Shandong seit langer Zeit Probleme. Im Jahr 2003 waren über 2 Millionen Menschen nicht ausreichend mit Trinkwasser versorgt. Entsprechend dem Jahresbericht des Ministeriums für Wasserressourcen der Shandong Provinz konnte für mehr als 6 Millionen Menschen kurzzeitig kein Trinkwasser zur Verfügung gestellt werden, obwohl im Jahr

2003 relativ viel Niederschlag gefallen ist (Shandong 2003). Dies bedeutet, dass sich die Probleme bei der Trinkwasserversorgung in trockeneren Jahren noch verschärfen dürften. Der zweitgrößte Fluss Chinas - der Gelbe Fluss - durchfließt die Shandong Provinz. Aus dem Gelben Fluss wird Wasser entnommen und in den „Kanal Süd nach Nord“ geleitet, um insbesondere die Region Peking mit Rohwasser zur Trinkwassergewinnung zu versorgen. Ein nachhaltiges Wasserressourcenmanagement im Einzugsgebiet des Gelben Flusses und des Kanals ist derzeit eine sehr wichtige Thematik. Dementsprechend wird eine Vielzahl von Projekten zur Umsetzung eines Wasserressourcenmanagements gefördert. Diesbezügliche Schwerpunkte sind die Reinigung von industriellen Abwässern z. B. aus Brennereien, Textilienfärbereien und insbesondere Papierfabriken.

- Im Jahr 2010 weist die Provinz Shandong in der Volksrepublik China das drittgrößte Bruttoinlandsprodukt aller chinesischen Provinzen auf (NBSC 2011) (NBSC: National Bureau of Statistics of China). Für diese positive Entwicklung sind hauptsächlich die in der Provinz angesiedelten Industrie- und Kraftwerke verantwortlich; weniger die landwirtschaftlichen Produktionsbetriebe. Vorrangig wurden Branchen wie Papierindustrien, Brennereien, Färbemittelindustrien und Mononatriumglutamatproduktionen angesiedelt. 2008 erbrachte die Papierindustrie der Shandong Provinz die größte Produktionskapazität aller chinesischen Provinzen mit 13,5 Mio. Tonnen Produktionsmenge (Papier und Pappe). Gleichzeitig wurden 2,75 Mio. Tonnen Rohzellstoff zur Papierherstellung erzeugt; der holzfreie Zellstoff betrug etwa 1,45 Mio. Tonnen (CPA 2009). In der Shandong Provinz werden 275 Papierfabriken betrieben und somit entsprechend hohe Abwassermengen erzeugt (z.B. 330 Mio. m³ im Jahr 2004). Das Abwasser aus Papierfabriken mit Stroh als Rohstoff zur Zellstoffherstellung betrug 212 Mio. m³, was die aquatische Umwelt sehr stark belastet hat (CPA 2006). Bei einer Jahresproduktion von etwa 2 Mio. Tonnen/a holzfreien Zellstoff im Jahr 2004 (CPA 2006) und einer CSB-Fracht von 86.400 Tonnen ergibt sich eine spezifische CSB-Fracht von 43,2 kg CSB/t Papier in einer Papierfabrik mit Stroh als Rohstoff. Im Vergleich zu Deutschland (aktuell 15 kg CSB/t Papier) ist dies etwa 3-mal höher. Mit den typischen Abwasserbehandlungsverfahren (s. Kapitel 2) können CSB-Ablaufkonzentrationen nach der biologischen Behandlungsstufe in einer Papierfabrik mit Stroh als Rohstoff von ca. 300-400 mg/L (Lin 2003) erreicht werden.
- ❖ Strengere Richtlinien hinsichtlich der Einleitungsgrenzwerte von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion in China (besonders in der Provinz Shandong)
- Um die Konflikte zwischen Wirtschaftswachstum und Umweltschutz zu entschärfen und schrittweise alle Umweltschutzziele zu erreichen, wurden sowohl von der Zentralregierung in Peking als auch von der Regierung der Shandong Provinz eine Vielzahl von verschärften Richtlinien im Bereich der industriellen Abwasserbeseitigung erlassen. Im Jahr 2003 wurde eine strengere Richtlinie für die Einleitungsgrenzwerte von Abwässern aus der Papierproduktion mit Strohzellstoff in der Shandong Provinz vorgestellt. In Tabelle A 1-1 im Anhang sind die gesetzlich festgelegten Grenzwerte

(gültig ab 01.01.2010) zusammengefasst. Demnach muss ab 2010 direkt in die Vorflut eingeleitetes Abwasser einen Grenzwert von 120 mg/L CSB unterschreiten.

- Im Jahr 2008 wurde von der Zentralregierung eine nochmals strengere Richtlinie für die Einleitungsgrenzwerte von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion erlassen, sodass die meisten Zellstoffhersteller in China die vorhandenen Kläranlagen auf den neuesten Stand umrüsten müssen. In Tabelle A 1-2 im Anhang sind die gesetzlich festgelegten Grenzwerte zusammengefasst. Demnach muss direkt in die Vorflut eingeleitetes Abwasser einen Grenzwert von 90 mg/L CSB unterschreiten. Dieser Einleitgrenzwert ist schärfer als die Einleitgrenzwerte der Shandong Provinz.
- Die Abwasserbehandlungsanlagen in den Papierfabriken der Shandong Provinz sowie in ganz China können die angeführten verschärften Regelungen sowohl hinsichtlich der Schmutzfracht als auch als Schmutzkonzentration z.Z. nicht einhalten. Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, Verfahren zu entwickeln, die betriebsicher und kostengünstig die geforderten Ablauffrachten und -konzentrationen einhalten.

1.2 Ziele und Aufgabenstellung

Aufgrund der oben genannten Hintergründe soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, inwieweit die deutschen Abwasserbehandlungstechnologien auf die Papierindustrie in China, besonders in der Shandong Provinz, übertragbar sind. Es soll ein optimiertes und effizientes Behandlungsverfahren oder eine Verfahrenskombination zur Papierabwasserbehandlung in China entwickelt werden. Diese Behandlungsverfahren oder Verfahrenskombinationen sollen insbesondere die Behandlung der anfallenden Abwässer unterstützen und nicht auf Produktionsumstellungen und Kreislaufführungen bei der Produktion abzielen. Mit den Verfahrenskombinationen sollen die aufgrund von gesetzlichen Vorgaben geforderten CSB-Ablaufkonzentrationen von 90 mg/L unterschritten werden. Zugleich soll der Frischwasserverbrauch während der Produktionsprozesse durch Wasserwiederverwendung reduziert werden.

Die biologische Reinigung von Abwässern aus der Papierherstellung ist Stand der Technik, wenn Holz als Rohstoff für die Zellstoffherstellung verwendet wird. Insbesondere wurden anaerobe Abwasserbehandlungsverfahren mit einer nachgeschalteten aeroben Stufe zur Behandlung dieser Abwässer eingesetzt. Kenntnisse hinsichtlich der Behandlung von Abwässern aus der Papierproduktion, in der Stroh, Schilf, Gras, Bambus etc. als Rohstoff zur Zellstoffherstellung eingesetzt werden, sind dagegen noch nicht oder nur rudimentär vorhanden. Vor diesem Hintergrund sollen zuerst in Deutschland mit einer Labor-Versuchsanlage (siehe Abbildung 3-2) und anschließend in Qufu (Shandong-Provinz) in China aufgestellten halbertechnischen Versuchsanlage Versuche durchgeführt werden (siehe Abbildungen 5-1, 5-2 und 5-3). Falls die Ablaufkonzentration durch die halbertechnische Versuchsanlage nicht erreicht werden kann, wird zusätzlich noch eine weitere Labor-Versuchsanlage mit weitergehenden Behandlungsverfahren betrieben (siehe Abbildung 6-1).

Die Laborversuchsanlage besteht aus einem Mikro-Elektrolyse-Verfahren (MEV) mit Eisen-Spänen als Trägermaterial, um die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers durch eine

Erhöhung des BSB₅/CSB-Verhältnisses zu verbessern. Die halbtechnische Versuchsanlage besteht in einer ersten Stufe aus MEV-Reaktoren, denen zwei biologischen Reinigungsstufen (parallel betrieben) nachgeschaltet sind. Die Mikro-Elektrolyse dient der Vorbehandlung und soll insbesondere die schwer abbaubaren Ligninverbindungen eliminieren. In einer Straße wird das Abwasser mit einem Hochlastbelebungsverfahren und einer anschließenden Biofilterstufe behandelt. In der zweiten Straße soll das Abwasser mit einem UASB-Reaktor anaerob vorbehandelt und anschließend mit einem Biofilter aerob nachgereinigt werden.

1.3 Planung und Ablauf

Die Arbeit gliedert sich in vier wesentliche Teile:

- ❖ **Teil A** (siehe Kapitel 3): Durchführung einer Wasser- und Stoffflussbilanz in der Papierfabrik in der Stadt Qufu.

In Teil A wurde eine Wasser- und Stoffflussbilanz in der Papierfabrik durchgeführt, um das behandelte Abwasser als Brauchwasser wieder in der Papierproduktion zu verwenden und insgesamt den Wasserverbrauch in der Produktion zu reduzieren.

- ❖ **Teil B** (siehe Kapitel 4): Optimierung der biologischen Abbaubarkeit des Papierabwassers (Labormaßstab) bzw. Fällungstests und Adsorptionstests.

In Teil B wurde die biologische Abbaubarkeit des Abwassers aus der Papierproduktion mit einer Labor-Versuchsanlage optimiert, um die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers für die nachfolgenden halbtechnischen Versuche zu verbessern; zusätzlich wurden noch Fällungstests im Vergleich zum MEV und ein Adsorptionstest durchgeführt.

- ❖ **Teil C** (siehe Kapitel 5): Ermittlung von Betriebs- und Bemessungsparametern bei den halbtechnischen Versuchen.

In Teil C wurden die oben genannten Verfahren (siehe Abbildungen 5-1, 5-2 und 5-3) zur Papierabwasserbehandlung in China entwickelt, um eine Lösungsmöglichkeit zur Abwasserbehandlung für die speziellen Papierabwässer in der Shandong Provinz aufzuzeigen und um die aufgrund von gesetzlichen Vorgaben geforderte CSB-Ablaufkonzentration von 90 mg/L [GB3544-2008] zu erreichen.

- ❖ **Teil D** (siehe Kapitel 6): Darstellung der weitergehenden Behandlungsstufen im Versuchsstandort der Papierfabrik Qufu (Labormaßstab).

In Teil D wurden die biologischen Verfahrenskombinationen (siehe Abbildung 6-1) durchgeführt, um die Behandlungsverfahren weiter zu optimieren. Die CSB-Fracht des Papierabwassers soll weiter verringert werden, um die aufgrund von gesetzlichen Vorgaben geforderte CSB-Ablaufkonzentration von 90 mg/L [GB3544-2008] zu unterschreiten.

2.1 Papierindustrie in Deutschland und in China

2.1.1 Allgemeines

Mittlerweile ist Papier zu einem selbstverständlichen Produkt geworden, das uns jederzeit zur Verfügung steht. Papier wird überwiegend zum Beschreiben und Bedrucken verwendet und besteht größtenteils aus pflanzlichen Fasern. Seit über 2000 Jahren wird Papier als Kommunikationsmittel verwendet, da es die grenzenlose Vielfältigkeit des Lebens speichert und dokumentiert. Weitere wichtige Einsatzgebiete sind Verpackungen (Pappe, Karton), Hygienepapiere wie Toilettenpapier und Spezialpapiere wie Tapeten.

Erstmals wurde Papier aus der faserigen Rinde des Maulbeerbaumes sowie aus Papyrus, Stroh oder Wolle erzeugt; heute wird Papier in der Regel aus Zellstoff oder aus Holzstoff hergestellt. Während sich Mitte des 19. Jahrhunderts Holz als alleiniger Rohstoff für die Massenproduktion von Papier durchsetzte, ist in der heutigen Zeit wiederverwertetes Papier in Form von Altpapier eine wichtige Rohstoffquelle in der Welt geworden.

Die Erfindung des Papiers wurde auf etwa 200 v. Chr. in China datiert. Die maschinelle Massenproduktion von Papier begann im mittelalterlichen Zeitraum in Europa.

2.1.1.1 Rohstoffzusammensetzung zur Zellstoff- und Papierherstellung

Die bei der Papiererzeugung eingesetzten Faserstoffe bestehen hauptsächlich aus Holzstoff, Zellstoff und Altpapier. Fasern aus Alttextilien, Baumwollfasern, Baumwoll-Linters, Wolle, synthetischen organischen Fasern und anorganischen Fasern (Fasern zur Zellstoffherstellung sind im Wesentlichen Pflanzenfasern) werden nur in wenigen Spezialprodukten eingesetzt (Möbius 2010). Holz (Nadelholz und Laubholz), Einjahrespflanzen (Stroh, Esparto, Bagasse aus Zuckerrohr, Bambus) und textile Faserstoffe (Baumwolle und Linters, Flachs, Hanf (Kenaf)) werden in verschiedenen Aufbereitungsformen zur Papierherstellung herangezogen (J.H.Bos *et al.* 1999).

2.1.1.2 Aufschlussverfahren

Um die Fasern zur Papierherstellung optimal einsetzen zu können, muss zuerst eine zusammenhängende Struktur der Rohstoffe herausgelöst werden. Mit verschiedenen Aufschlussverfahren wurde eine wirtschaftliche Methode gefunden, um große Fasermengen aus den Rohstoffen zu gewinnen.

Verwendet man Holz zur Faserherstellung werden zwei Endprodukte erzeugt. Mit dem mechanischen Verfahren sind dies Holzstoff als Holzschliff oder TMP (Thermopulp). Die chemisch nachbehandelten Endprodukte werden als Zellstoff bezeichnet. Beim mechanischen

Verfahren wird Holz als Rohstoff verwendet. Weitere Verfahren sind sogenannte gemischte Verfahren, wie z.B. das Halbzellstoffverfahren sowie das CTMP- und CMP Verfahren.

Der chemische Aufschluss zur Erzeugung von Faserstoffen wird am häufigsten angewendet; dadurch wird das stützende Lignin aus dem Holz oder den Einjahrespflanzen während der chemischen Reaktionen in der Aufschlusslösung gelöst und entfernt. Gleichzeitig werden die Cellulosefasern vom Rohstoff freigesetzt.

Halbzellstoff (Semi Chemical Pulp) (J.H.Bos et al. 1999) ist ein Produkt zwischen Zellstoff und mechanischem Holzstoff. Bei der Halbzellstoffherstellung werden zuerst Hackschnitzel mit Chemikalien versetzt; nach einem kurzen Kochprozess wird eine mechanische Mahlung nachgeschaltet. Für die Halbzellstoffherzeugung gibt es verschiedene Verfahren mit unterschiedlichen Bedingungen, die sich einteilen lassen in:

- CTMP (Chemical Thermo Mechanical Pulp), BCTMP (Bleached Chemical Thermo Mechanical Pulp), APMP (Alkaline Peroxide Mechanical Pulp), SCMP (Sulfonated Chemi-mechanical Pulp);
- Das traditionelle Halbzellstoffverfahren (nach einem kurzen Sulfit- oder Sulfatverfahrenskochprozess folgt eine Mahlung im Refiner; die Ausbeute beträgt 85-90 %);
- Das NSSC-Verfahren (Neutral Sulfit Semi Chemical; die Ausbeute beträgt 80-85 %);
- Das Sulfat-Halbzellstoffverfahren.

Aufgrund der hohen Ausbeute im Vergleich zu den chemischen Verfahren heißen sie auch häufig Hoch-Ausbeute-Zellstoffverfahren (High Yield Zellstoffverfahren).

Die Kosten zur Erzeugung von Zellstoff aus Altpapier sind nach allen Bearbeitungsstufen noch immer wesentlich geringer als die Kosten für die Erzeugung von Primärfasern. Wegen der hohen Nachfrage nach Papier und dem Mangel an Rohstoffen wird immer mehr Altpapier als Rohstoff zur Papierproduktion eingesetzt. Die üblichen Aufschlussverfahren zur Zellstoff- und Papierherstellung sind in folgender Abbildung 2-1 dargestellt.

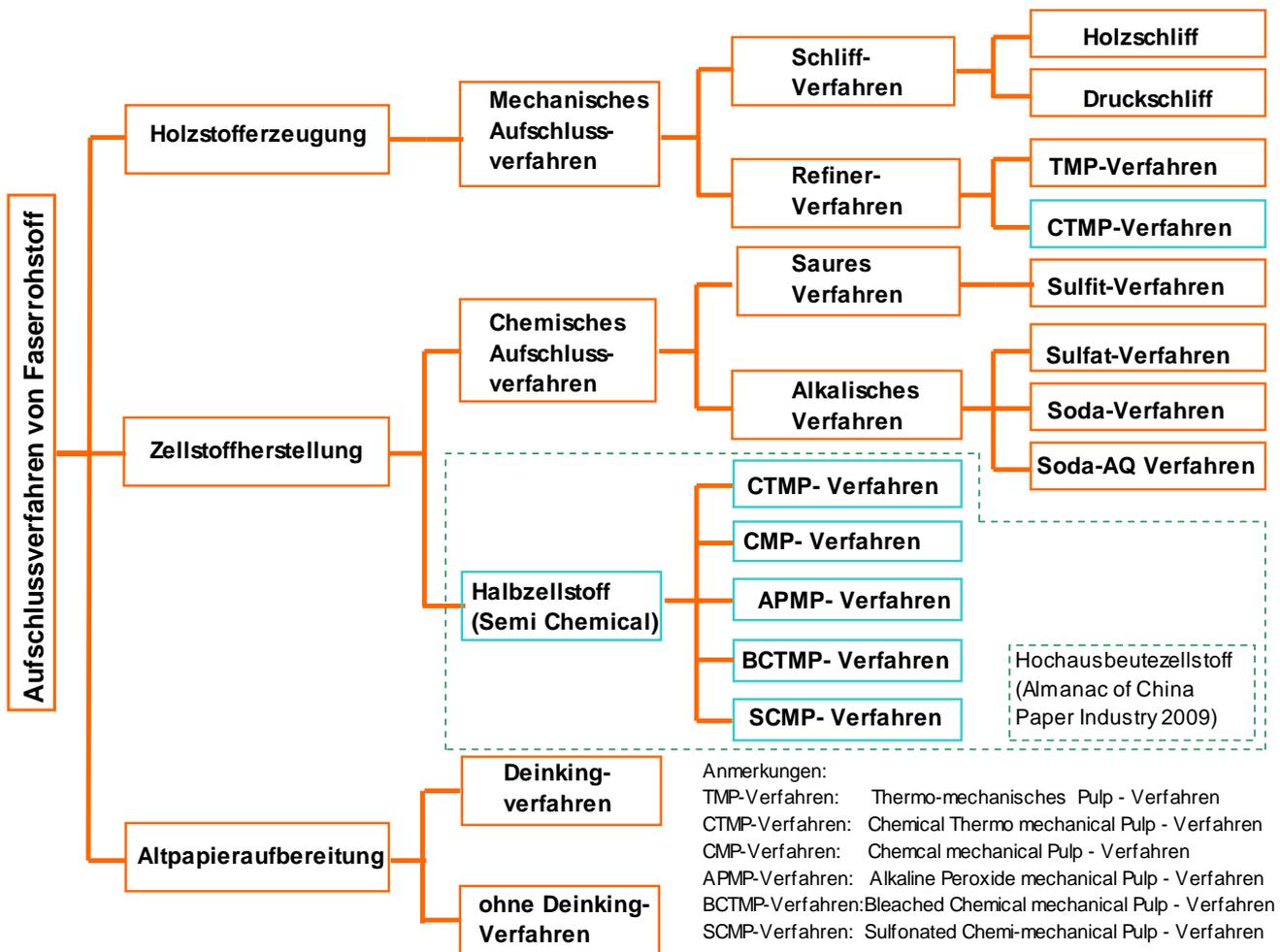


Abbildung 2-1: Aufschlussverfahren von Faserrohstoff zur Holzstoff- und Zellstoffherstellung (aus Handbuch der Papierherstellung (J.H.Bos et al. 1999) und Abwasserbehandlung bei der Zellstoff- und Papierindustrie (Yang 2001) zusammengefasst)

2.1.2 Papierindustrie in Deutschland

Die Technik der Papierherstellung wurde durch die Araber um das Jahr 700 aus China übernommen. Über Spanien und Italien kamen die Herstellungstechniken nach Deutschland. Die erste deutsche Papiermühle entstand 1390 in Nürnberg. Die erste Papiermaschine in Deutschland wurde 1818 in Berlin in Betrieb genommen (J.H.Bos et al. 1999). Dank der industriellen Revolution in Europa entwickelte sich die Zellstoff- und Papierindustrie in Deutschland sehr schnell und ist bis heute die Nr. 1 in ganz Europa. Im weltweiten Vergleich liegt sie an vierter Stelle hinter den USA, China und Japan. Mit einem Umsatz von rund 12,5 Mrd. Euro und einer Jahresproduktion von 21 Mio. Tonnen (2009) werden insgesamt rund 3.000 verschiedene Papiersorten hergestellt. An rund 165 Produktionsstandorten beschäftigt die Industrie in Deutschland über 41.000 Mitarbeiter (Verband der deutschen Papierfabriken e.V. (VDP), Stand 2011). Deutschland ist auch ein Mitgliedsland der Confederation of European Paper

Industrie (CEPI). Im Jahr 2008 gab es in den 18 Mitgliedsländern der CEPI ca. 780 Unternehmen der Zellstoff- und Papierindustrie mit ca. 1.140 Produktionsstandorten, davon ca. 940 Papier- und ca. 200 Zellstofffabriken. Produziert wurden ca. 102 Mio. Tonnen Papier, Karton und Pappe (DWA 2011).

2.1.2.1 Produktion und Verbrauch von Papier, Karton und Pappe

Die Erzeugung von Papier, Karton und Pappe in Deutschland sank im Jahr 2008 insgesamt um 2 %, im Vergleich zum Vorjahr, auf 22,85 Mio. Tonnen ab. Von 2001 bis 2007 hatte die Produktion von Papier, Karton und Pappe noch durchschnittlich um 4,5 % zugenommen. Im Jahr 2008 wurden 20,52 Mio. Tonnen Papier, Karton und Pappe verbraucht, was eine Reduktion von 2,0 % im Gegensatz zum Vorjahr bedeutet. Der Verbrauch von Papier, Karton und Pappe beträgt je Einwohner etwa 250 kg/a. Die Papierindustrie in Deutschland ist auf Grund ihrer hohen Exportabhängigkeit in hohem Maße von den weltweiten Rahmenbedingungen abhängig. Frankreich bleibt mit 1,7 Mio. t Papier vor Großbritannien und Italien der größte Absatzmarkt für Exporte aus Deutschland (VDP 2009).

Produktion, Verbrauch sowie Import und Export von Papier, Karton und Pappe in Deutschland sind in den folgenden Abbildungen 2-2 und 2-3 detailliert dargestellt.

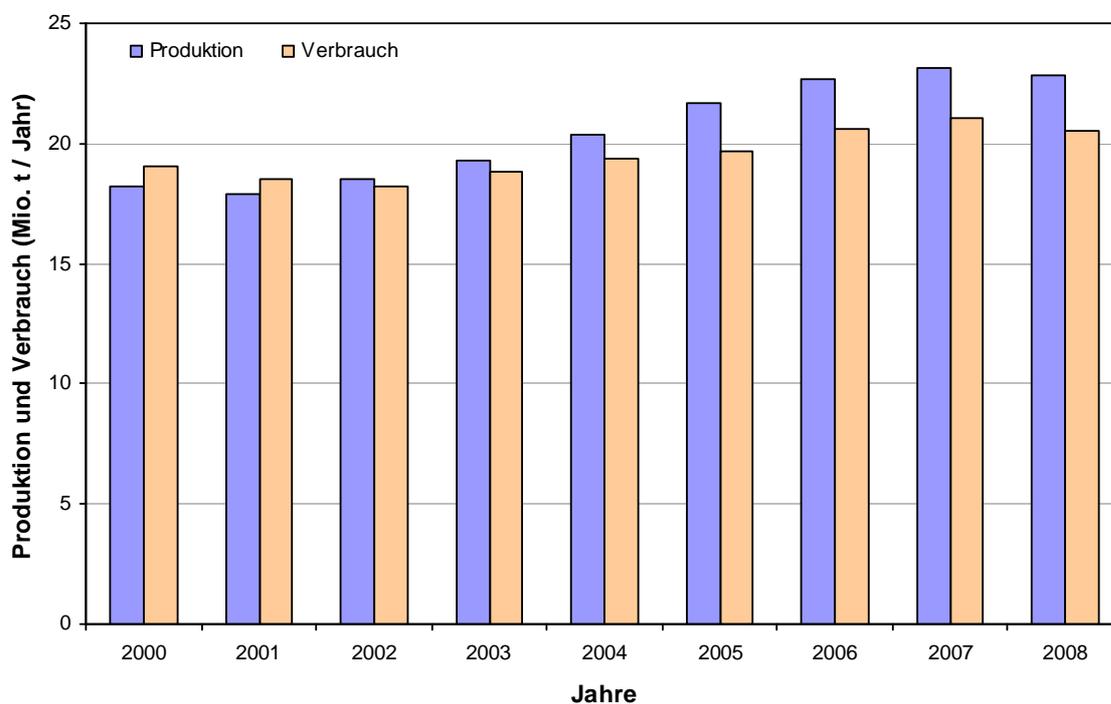


Abbildung 2-2: Produktion und Verbrauch an Papier, Karton und Pappe in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)

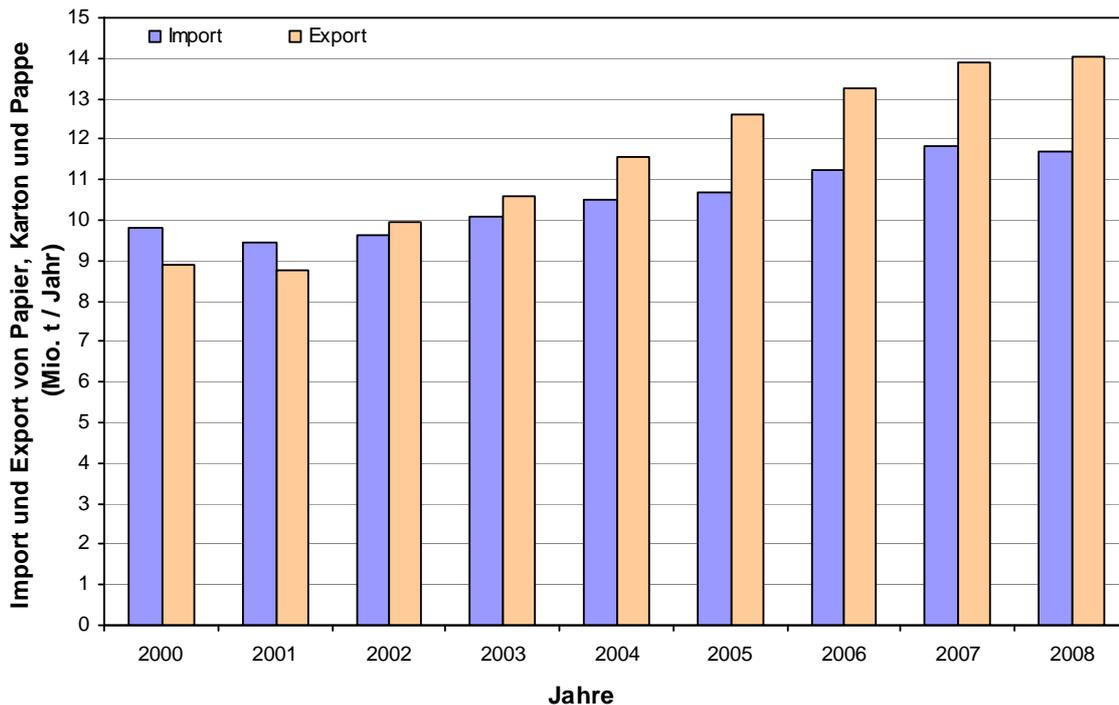


Abbildung 2-3: Außenhandel von Papier, Karton und Pappe in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)

2.1.2.2 Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier

Die deutsche Papierindustrie ist weltweit der drittgrößte Zellstoffimporteur hinter den USA und China. Der größte Teil des in den deutschen Papierfabriken eingesetzten Zellstoffs kommt aus dem Ausland. Rund 3,92 Mio. Tonnen Zellstoff wurden im Jahr 2008 nach Deutschland importiert, wobei es sich überwiegend um Sulfatzellstoff handelt. Der Importanteil von Kurzfasierzellstoff hat im Jahr 2008 weiter zugelegt und liegt mit 59 % deutlich über dem Import von Langfasierzellstoff mit 41 %. Im Jahr 2008 wurden in Deutschland 15,46 Mio. Tonnen Altpapier wieder verwendet, was verglichen mit dem Vorjahr einen Anstieg von 1,8 % ausmacht. Die Rücklaufquote des Altpapiers besitzt ähnlich wie im Jahr 2007 rund 68 % (VDP 2009). Die Veränderung der Import- und Exportmenge von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier in Deutschland werden durch folgende Abbildungen 2-4 und 2-5 detailliert dargestellt.

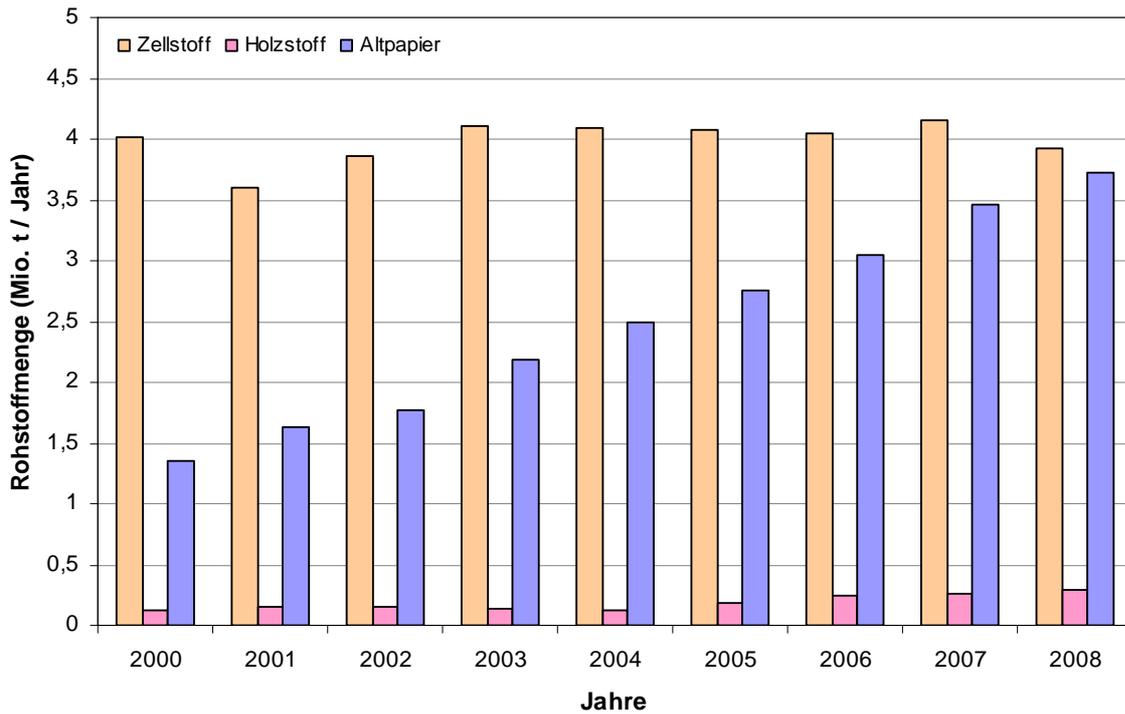


Abbildung 2-4: Importmenge von Zellstoff, Holzstoff und Altpapier in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)

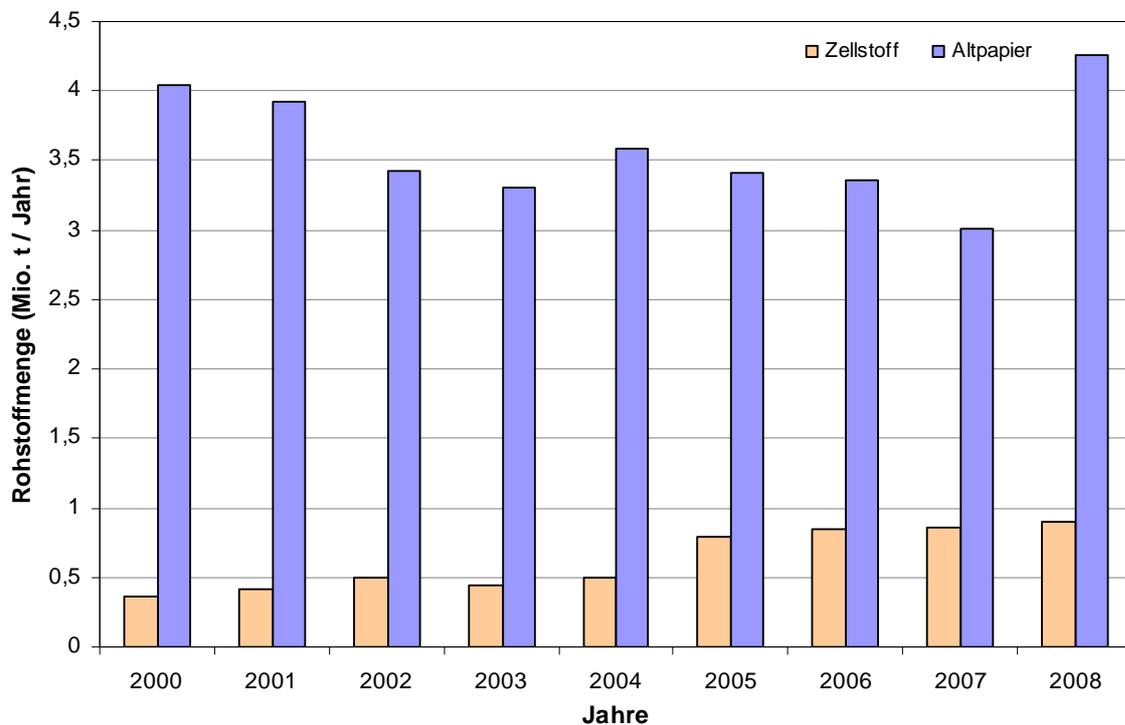


Abbildung 2-5: Exportmenge von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)

2.1.2.3 Rohstoffverbrauch und -struktur der Papierindustrie

Der Rohstoffverbrauch in der deutschen Papierindustrie nahm 2008 gegenüber dem Vorjahr um 2 % ab. Diese Reduzierung entspricht in etwa der Produktionsabnahme von Papier, Karton und Pappe im gleichen Zeitraum. Der Anteil von Zellstoff am gesamten Rohstoffverbrauch lag bei 18,3 %, der von Holzstoff bei ca. 6,3 % und der von Altpapier bei ca. 58,7 %. Papierhilfsmittel und Füllstoffe haben mit einem Anteil von ca. 16 % einen festen Platz als Rohstoffe der Papierindustrie, wobei deren Einsatz je nach Papiersorte sehr unterschiedlich ist (VDP 2009).

Der Holzbedarf der Zellstoff- und Papierindustrie konnte 2008 weitestgehend im Inland gedeckt werden. Die deutsche Produktion von Zellstoff in 2008 kam somit auf eine Gesamtmasse von 1,52 Mio. Tonnen, wovon 0,90 Mio. Tonnen in den Export gingen. Der größte Teil des in den deutschen Papierfabriken eingesetzten Zellstoffs kam aus dem Ausland. Der Importanteil von Kurzfasierzellstoff hat weiter zugelegt und liegt mit 59 % deutlich über dem Import von Langfasierzellstoff mit 41 % (VDP 2009).

Die deutsche Papierindustrie verbrauchte 2008 15,46 Mio. Tonnen Altpapier und damit 1,80 % weniger als ein Jahr zuvor. Die Altpapiereinsatzquote lag bei 68 %. Im internationalen Vergleich nimmt die deutsche Papierindustrie eine Spitzenstellung ein, da in Deutschland nach China, den USA und Japan am meisten Altpapier anfällt. In diesen vier Ländern wird mehr als die Hälfte des weltweiten Altpapieraufkommens verbraucht (VDP 2009). Der Anteil von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier in Deutschland ist in folgender Abbildung 2-6 und 2-7 detailliert dargestellt.

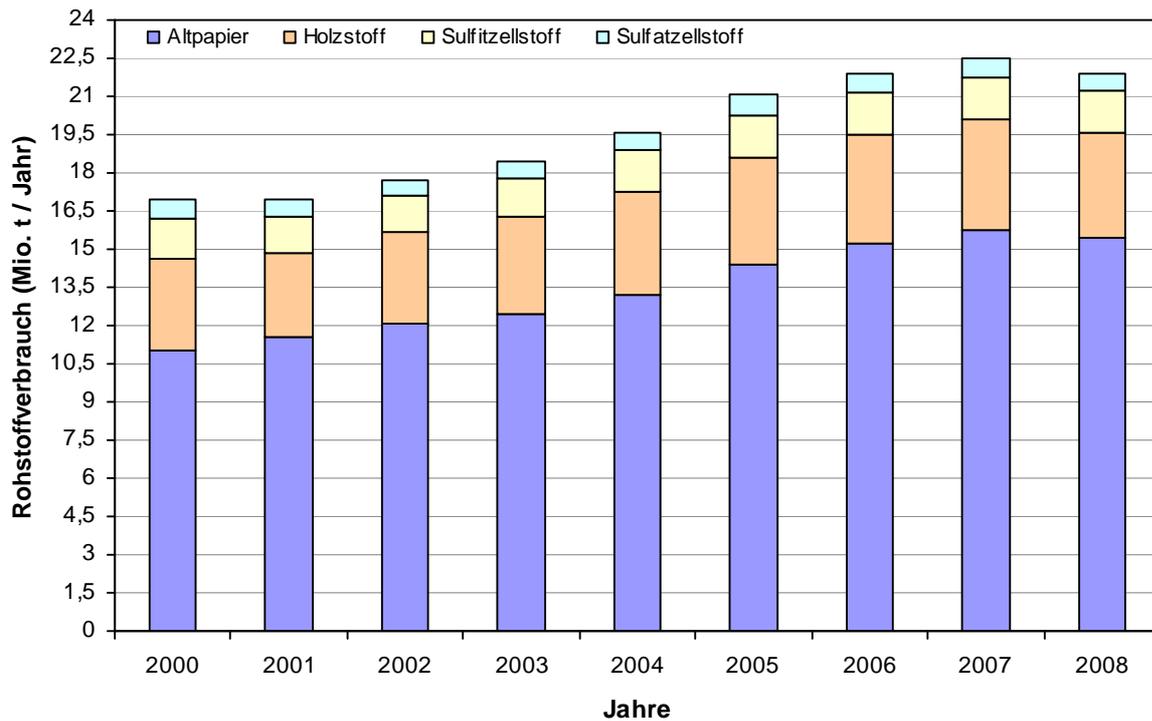


Abbildung 2-6: Rohstoffeinsatz zur Papierherstellung von 2000 bis 2008 in Deutschland (VDP 2009)

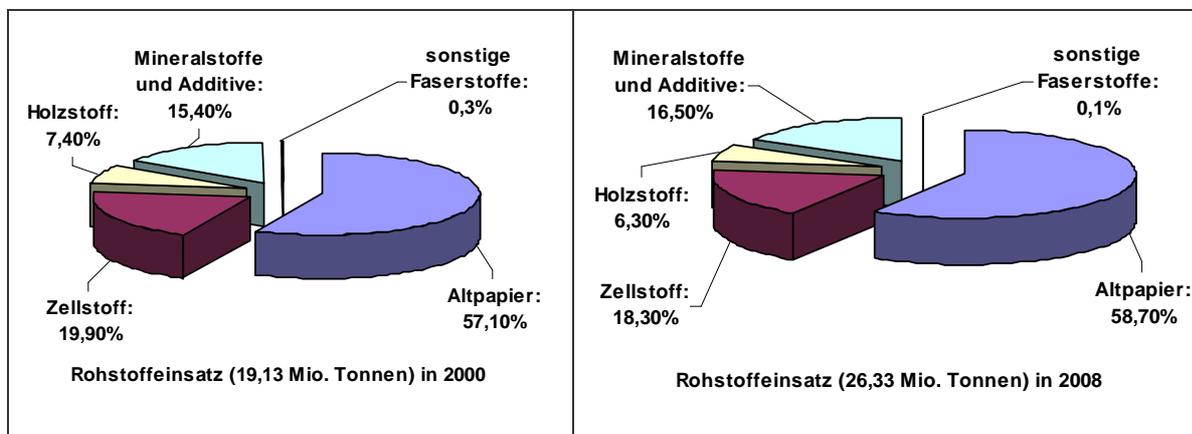


Abbildung 2-7: Rohstoffeinsatz zur Papierherstellung in Deutschland der Jahre 2000 und 2008 (VDP 2009)

Abbildung 2-7 zeigt, dass von 2000 bis 2008 die Rohstoffzusammensetzung zur Zellstoffherstellung in Deutschland gleich geblieben ist.

2.1.2.4 Herstellungsverfahren der Zellstoffherstellung

Im Jahr 2008 wurden in Deutschland 4,82 Mio. Tonnen chemischer Zellstoff als Rohstoff zur Papierherstellung verwendet. Während 81,33 % (3,92 Mio. Tonnen) importiert wurden, wurde in Deutschland der restliche Zellstoff hergestellt (meistens nach den Sulfatverfahren). Obwohl Holzstoff größtenteils in Deutschland mit mechanischen Verfahren produziert wurde, mussten noch 21,17 % (0,29 Mio. Tonnen) dieses Rohstoffes importiert werden. Zur Papierherstellung wurden im Jahr 2008 insgesamt 15,46 Mio. Tonnen Altpapier wiederverwendet, was 58,7 % des gesamten Rohstoffverbrauchs beträgt (VDP 2009). Produktion, Verbrauch, Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier in Deutschland werden durch folgende Abbildung 2-8, 2-9 und 2-10 erläutert.

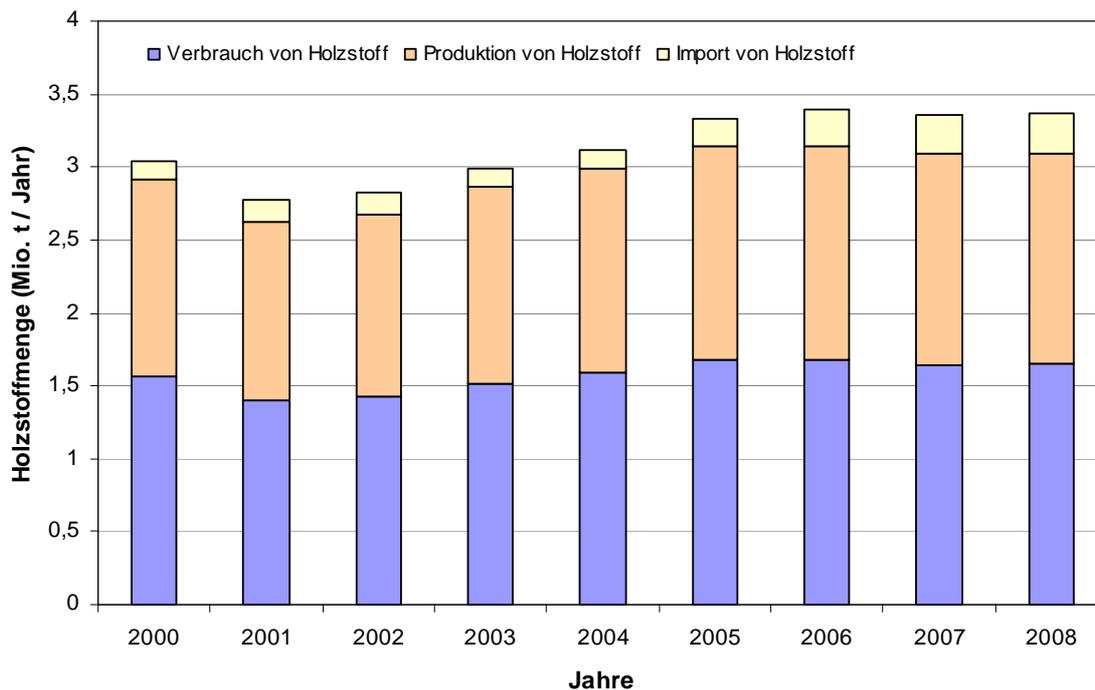


Abbildung 2-8: Produktion, Verbrauch und Import von Holzstoff in Deutschland von 2000 bis 2008 (VDP 2009)

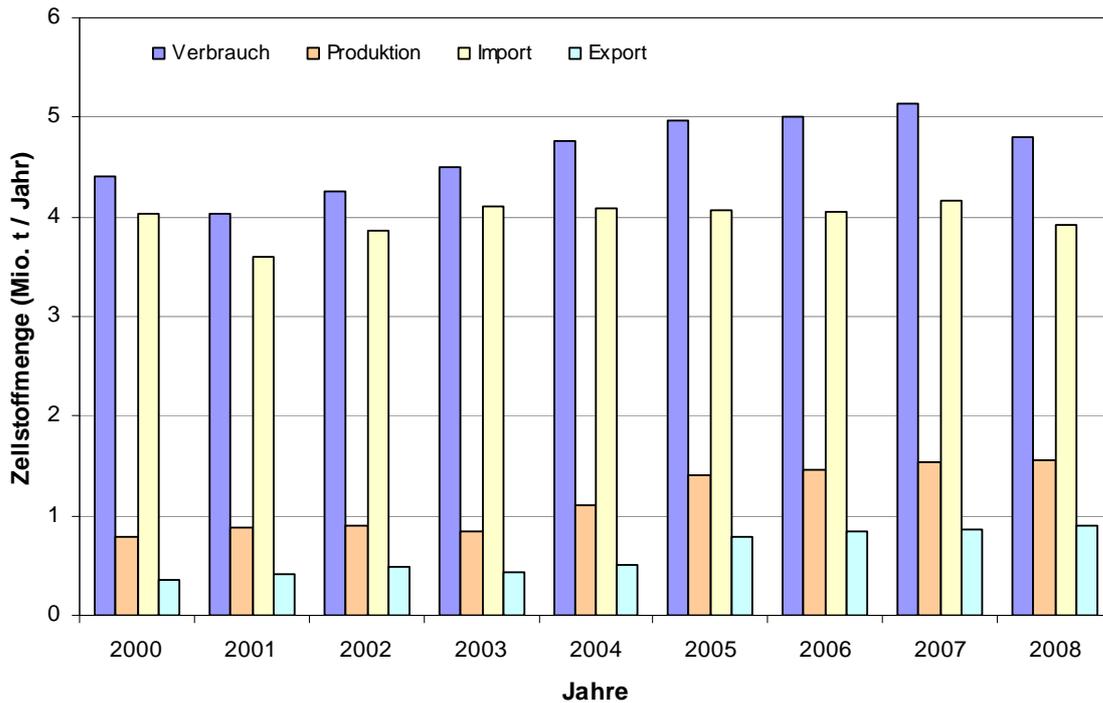


Abbildung 2-9: Produktion, Verbrauch, Import und Export von Zellstoff von 2000 bis 2008 in Deutschland (VDP 2009)

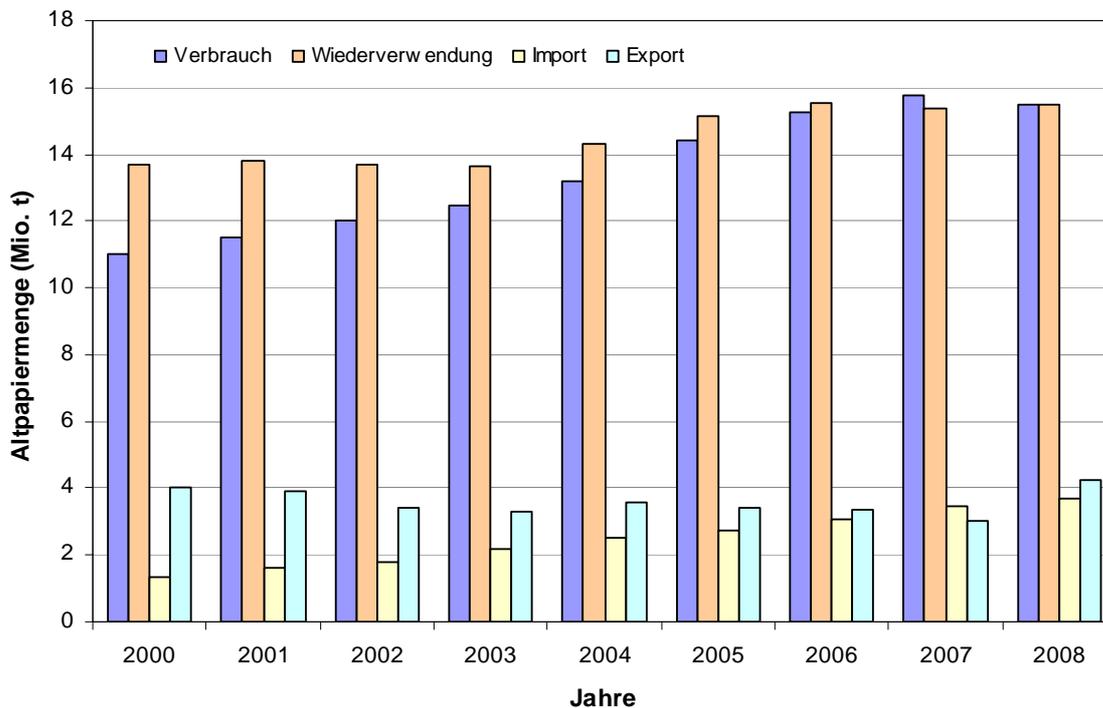


Abbildung 2-10: Produktion, Verbrauch, Import und Export von Altpapier von 2000 bis 2008 in Deutschland (VDP 2009)

2.1.2.5 Kurzzusammenfassung

- ❖ Bis heute ist die Papierindustrie in Deutschland die Nr. 1 in Europa. Im weltweiten Vergleich liegt sie an vierter Stelle hinter den USA, China und Japan.
- ❖ Im Jahr 2008 betrug die Erzeugung von Papier, Karton und Pappe in Deutschland 22,83 Mio. Tonnen, gleichzeitig wurden insgesamt 20,52 Mio. Tonnen von Papier, Karton und Pappe verbraucht.
- ❖ Zur Papierherstellung wurden im Jahr 2008 insgesamt 26,33 Mio. Tonnen Rohstoff eingesetzt; darin wurden 15,46 Mio. Tonnen Altpapier wiederverwendet, was 58,7 % des gesamten Rohstoffverbrauchs ausmacht. Des Weiteren wurden 1,66 Mio. Tonnen Holzstoff zur Papierproduktion verwendet, dies sind 6,3 % des gesamten Rohstoffverbrauchs; 4,82 Mio. Tonnen chemischen Zellstoffs als Rohstoff wurden zur Papierherstellung verwendet, was 18,3 % des gesamten Rohstoffverbrauchs beträgt. Sonstige Faserstoffe zur Papierproduktion betragen 0,1 % des gesamten Rohstoffverbrauchs. Die Mineralstoffe und Additive zur Verbesserung der Papierqualität betragen 16,5 % des gesamten Rohstoffverbrauchs.
- ❖ Die deutsche Papierindustrie ist weltweit der drittgrößte Zellstoffimporteur hinter den USA und China. Der größte Teil des in den deutschen Papierfabriken eingesetzten Zellstoffs kommt aus dem Ausland. Im Jahr 2008 wurden in Deutschland 4,82 Mio. Tonnen chemischer Zellstoff als Rohstoff zur Papierherstellung verwendet, davon wurden rund 3,92 Mio. Tonnen Zellstoff nach Deutschland importiert, wobei es sich überwiegend um Sulfatzellstoff handelt.
- ❖ In Deutschland wurde der restliche chemische Zellstoff zur Papierherstellung meistens nach dem Sulfatverfahren hergestellt.

2.1.3 Papierindustrie in China

Um etwa 200 v. Chr. wurde das uranfängliche Papier erfunden. Die erste Erwähnung der chinesischen Papierherstellung war um 105 n. Chr., zu dieser Zeit wurde das Papier erstmalig nach dem heute bekannten Verfahren von Tsai-Lun hergestellt. Mehr als Tausend Jahre lang war das Herstellen von Papier in China aufwendige Handarbeit, bis die maschinelle Massenproduktion von Papier im mittelalterlichen Europa entwickelt wurde.

Die moderne maschinelle Papierindustrie wurde am Ende der Qing Dynastie entwickelt: 1884 wurde die erste moderne Papierfabrik in Shanghai in Betrieb genommen. Über 65 Jahre lang gab es nur geringe Fortschritte, weshalb es 1949 nur rund 64 Zellstoff- und Papierhersteller in China gab. Die Papierproduktion der Volksrepublik China umfasste zu dieser Zeit nur 108.000 Tonnen pro Jahr, im Vergleich zu heute würde dies einen prozentualen Anteil von 0,13 % ausmachen (Shao 2004).

Durch die Entwicklung der Papierindustrie in der Volksrepublik China in den letzten 50 Jahren, besonders seit der Reform- und Öffnungspolitik im Jahr 1978, stieg die Produktion von Papier, Karton und Pappe im Jahr 2006 auf 56 Mio. Tonnen an. Zurzeit produzieren chinesische Papierindustrien nur in kleinem Maßstab mit schlechter Produktstruktur, unklarer Rohstoffstruktur zur Zellstoffherstellung und mit einer hohen Umweltbelastung. Dies hat geringwertige Produkte zur Folge (Zhang 2001). Wegen der komplizierten Rohstoffstruktur und den technisch nicht ausgereiften Herstellungsverfahren der Papierindustrie, kommt es zu geringen Leistungen der einzelnen Zellstoffhersteller und Papierfabriken, sowie zu einer hohen Umweltbelastung in China. Die Grundlage der Papierindustrie in China wird durch die nachfolgenden Punkte detailliert dargestellt.

2.1.3.1 Produktion, Verbrauch und Außenhandel von Papier, Karton und Pappe

Die statistischen Daten der China Association of Paper Industry (CAP) zeigt, dass es im Jahr 2010 in China ca. 3.700 Zellstoff- und Papierhersteller gab, die sich mit der Produktion von Papier, Karton und Pappe beschäftigen. Die Gesamtleistung beträgt 92,70 Mio. Tonnen pro Jahr, was eine Steigerung der Kapazitäten von 7,29 % im Vergleich zum Vorjahr (2009) ausmacht. Der Verbrauch von Papier, Karton und Pappe ist je Einwohner 68 Kg/a (bei insgesamt 1,40 Mrd. Einwohner) (CPA 2011). Die Veränderung der Produktion, des Verbrauchs und des Außenhandels von Papier, Karton und Pappe werden mit Hilfe der folgenden Abbildungen 2-11 und 2-12 dargestellt.

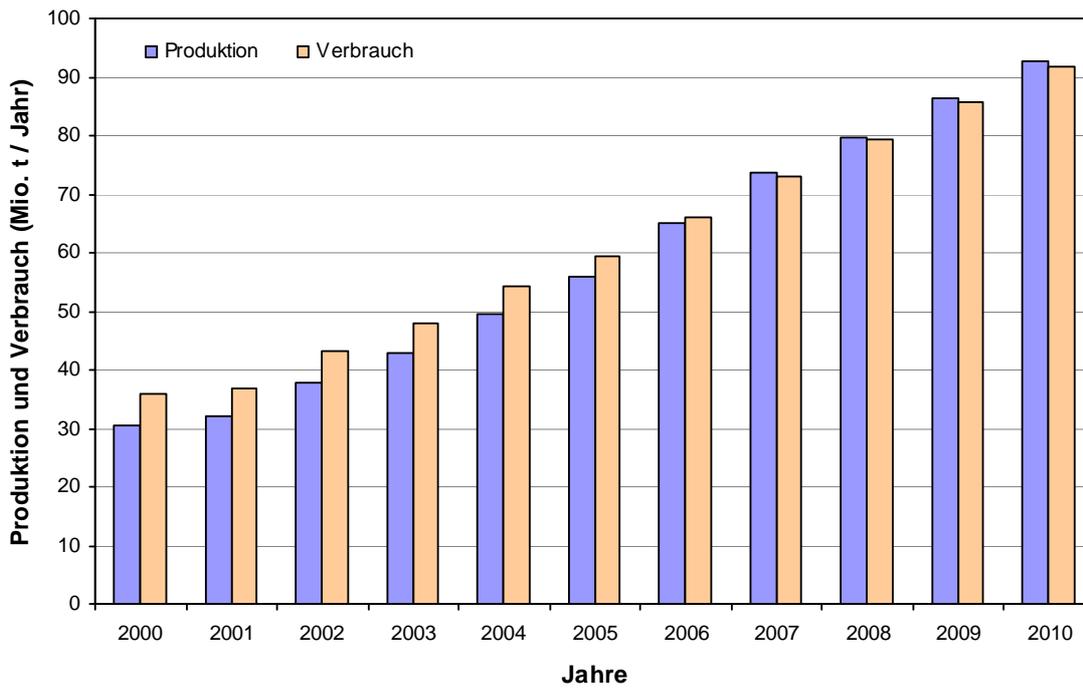


Abbildung 2-11: Produktion und Verbrauch von Papier, Karton und Pappe von 2000 bis 2010 in China (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011)

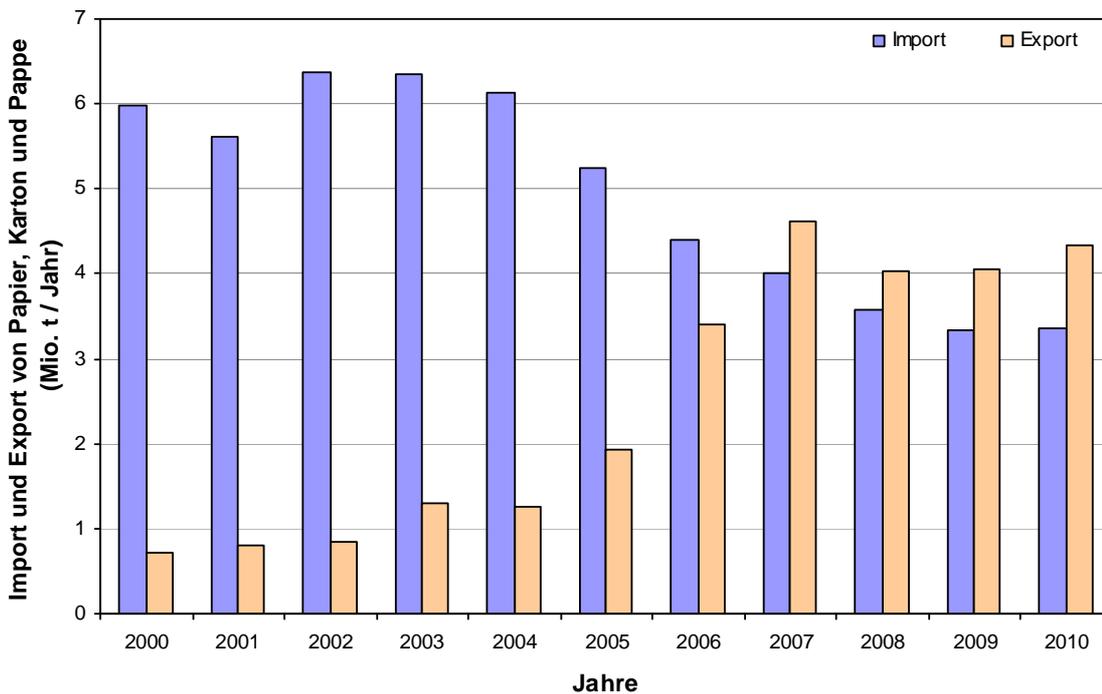


Abbildung 2-12: Import und Export von Papier, Karton und Pappe von 2000 bis 2010 in China (CPA 2011, CPA 2010, CPA 2009)

Von 2000 bis 2010 stieg die Produktionsmenge von Papier, Karton und Pappe jährlich durchschnittlich um 11,76 %, während der Verbrauch von Papier, Karton und Pappe um 9,88 % im Jahr zugenommen hat. Im Jahr 2010 wurden insgesamt 3,36 Mio. Tonnen an Papier, Karton und Pappe nach China importiert, verglichen mit dem Vorjahr (3,34 Mio. Tonnen) stieg der Import um 0,60 %. Gleichzeitig wurden 4,33 Mio. Tonnen an Papier, Karton und Pappe exportiert, womit der Export vom Vorjahr (4,05 Mio. Tonnen) um 6,91 % erhöht wurde.

2.1.3.2 Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier

Im Jahr 2010 (CPA 2011) wurden insgesamt 11,37 Mio. Tonnen an Zellstoff importiert. Dies ist eine Reduktion von 16,83 % verglichen mit dem Vorjahr (13,67 Mio. Tonnen). 81,00 Tausend Tonnen an Zellstoff wurden exportiert, im Vergleich zum Vorjahr (87,00 Tausend Tonnen) bedeutet dies eine Reduktion von 6,90 %. Es wurden 24,35 Mio. Tonnen an Altpapier importiert, somit nahm die Importmenge von 27,50 Mio. Tonnen im Vergleich zum Vorjahr um 11,45 % ab. Insgesamt wurden 800 Tonnen an Altpapier exportiert.

Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier werden mit Hilfe der Abbildungen 2-13 und 2-14 dargestellt.

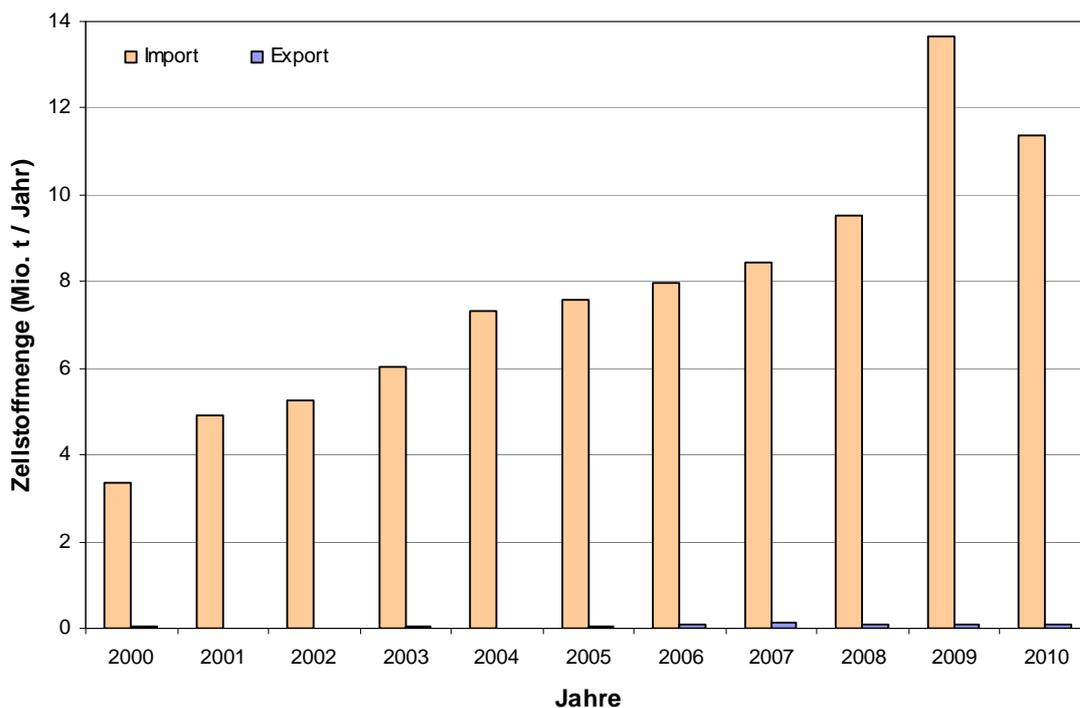


Abbildung 2-13: Import und Export von Zellstoff von 2000 bis 2010 in China (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011)

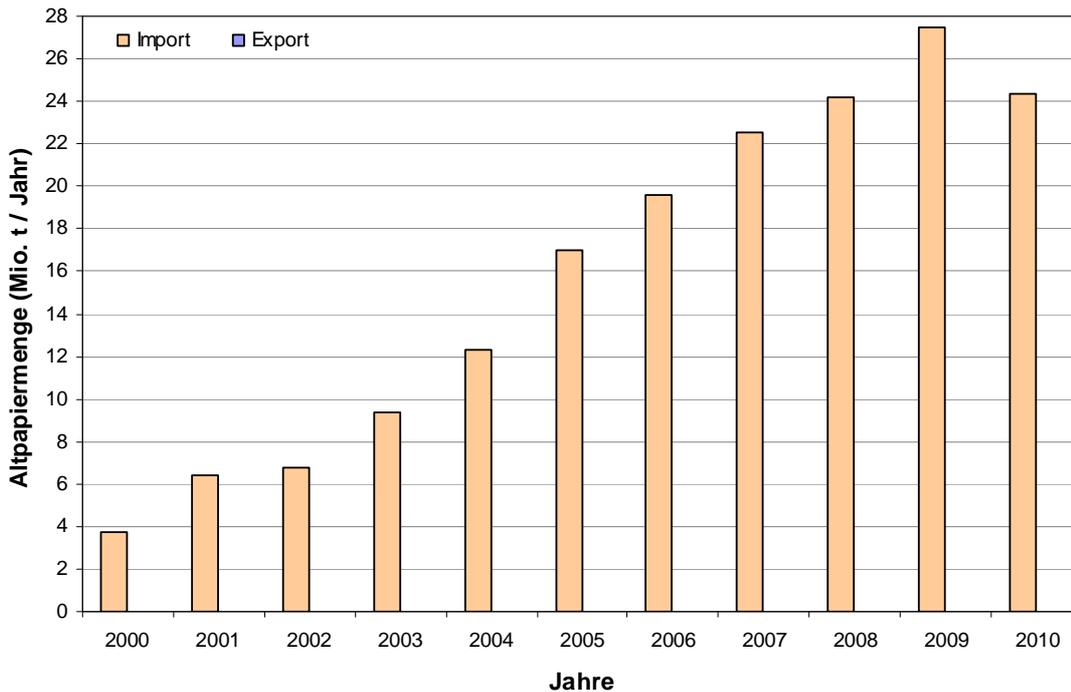


Abbildung 2-14: Import und Export von Altpapier von 2000 bis 2010 in China
(CPA 2011, CPA 2010, CPA 2009)

Die Abbildungen 2-13 und 2-14 zeigen, dass die Papierindustrie in China auf Grund ihres hohen Importanteils in hohem Maße von den weltweiten Rahmenbedingungen abhängig ist. Trotz des Absinkens im Jahr 2010 stieg der Importanteil von Zellstoff und Altpapier von 2000 bis 2010 auf durchschnittlich 14,40 % und 22,60 % jährlich an. Mehr als die Hälfte des in den chinesischen Papierfabriken eingesetzten Holzstoffs kommt aus dem Ausland. Rund 11,51 Mio. Tonnen Holzstoff wurden 2010 nach China importiert. 2010 wurden 26,15 Mio. Tonnen Altpapier wiederverwendet, dies bedeutet verglichen mit dem Vorjahr einen Anstieg von 1,75 % (CPA 2011).

2.1.3.3 Rohstoffverbrauch und -struktur der Papierindustrie

2010 wurden 73,18 Mio. Tonnen an Zellstoff in China produziert, im Vergleich zum Vorjahr ist dies eine Kapazitätssteigerung von 8,70% (CPA 2011). Es wurden 84,61 Mio. Tonnen an Rohstoff (inklusive des importierten Rohstoffs) zur Papierherstellung im Jahr 2010 verwendet. Dies bedeutet, dass die Verbrauchsmenge im Vergleich zum Vorjahr (79,80 Mio. Tonnen) um 6,03 % zugenommen hat. Die statistischen Daten belegen, dass in China mit 63 % der größte Rohstoffanteil Altpapier (53,03 Mio. Tonnen) ist, die Holzstoffe liegen mit 22 % (18,59 Mio. Tonnen, importierter Anteil: 11,51 Mio. Tonnen) an zweiter und Holzfreizellstoff mit 15 % (12,97 Mio. Tonnen) an dritter Stelle. Der Verbrauch von Zellstoffen in der Papierindustrie wird anhand der folgenden Abbildungen 2-15 und 2-16 dargestellt.

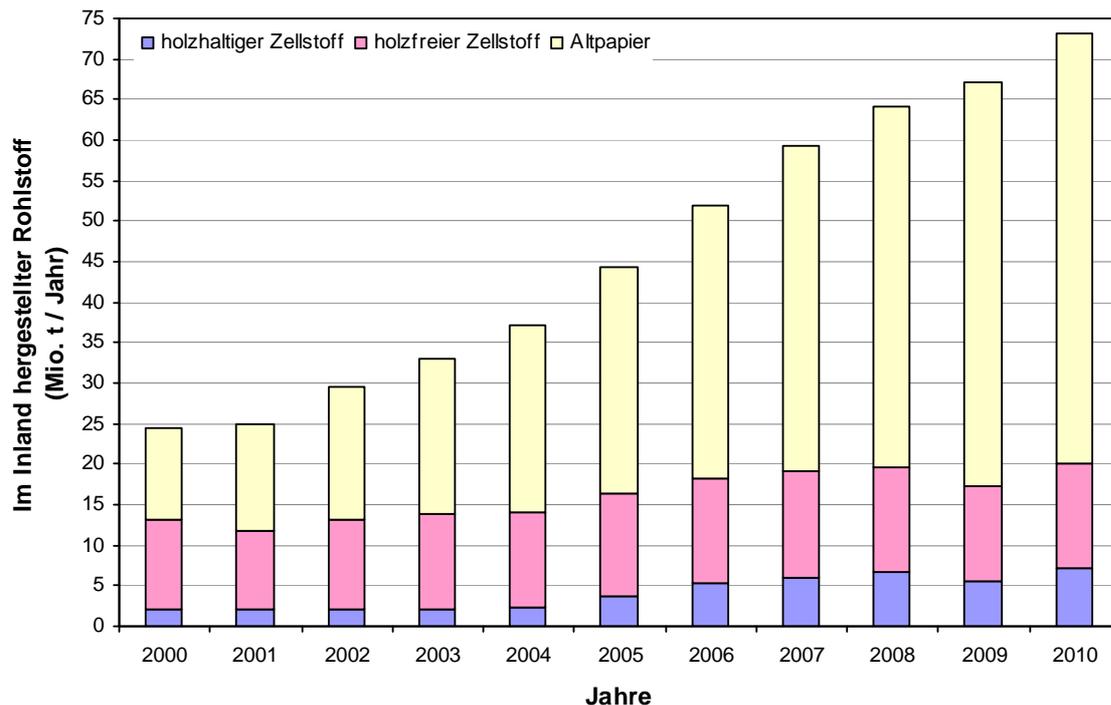


Abbildung 2-15: Einsatz der in China hergestellten Rohstoffe zur Papierherstellung von 2000 bis 2010 in China (CPA 2011, CPA 2010, CPA 2009)

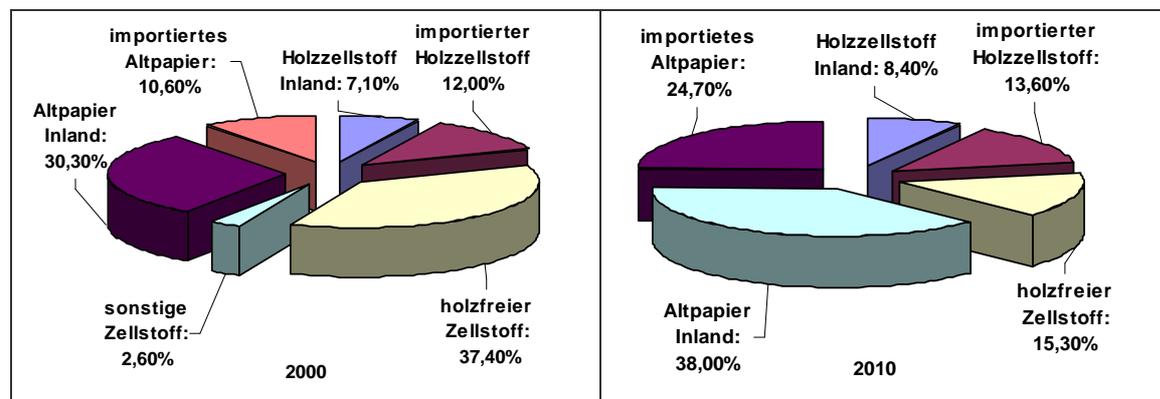


Abbildung 2-16: Anteil am Rohstoffeinsatz zur Papierherstellung in China im Jahr 2000 und 2010 (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011)

Die Abbildung 2-15 und 2-16 zeigen, dass sich von 2000 bis 2010 die Rohstoffzusammensetzungen zur Zellstoffherstellung sehr stark verändert haben. Der Anteil des Altpapiers am Rohstoff wurde von 40,90 % (11,40 Mio. Tonnen, im Jahr 2000) auf 63,0 % (53,05 Mio. Tonnen, im Jahr 2010) gesteigert; der Anteil des holzhaltigen Zellstoffs am Rohstoff erhöhte sich von 19,1 % (5,35 Mio. Tonnen, im Jahr 2000) auf 22,0 % (18,59 Mio. Tonnen, im Jahr 2010); der Anteil des holzfreien Zellstoffs nahm entsprechend von 40,0 % (11,16 Mio. Tonnen, im Jahr 2000) auf 15,3 % (12,97 Mio. Tonnen, im Jahr 2010) ab (CPA 2011, CPA 2010, CPA 2009). Aufgrund der weiteren Zunahme des Anteils von Altpapier wird der Anteil des holzfreien Zellstoffs kontinuierlich weiter abnehmen.

2.1.3.4 Zellstoffherstellungsverfahren

Zur Zellstoffherstellung werden verschiedene Pflanzen und Stoffe als Rohstoff verwendet. In China wurden 2010 18,59 Mio. Tonnen an Holzstoff (Holzschliff) zur Papierherstellung verbraucht, deren importierter Anteil bei 11,51 Mio. Tonnen lag. In der Regel wurde Zellstoff mit Hilfe des chemischen Aufschlussverfahrens hergestellt, aber ca. 1/3 wurden noch nach dem Halbzellstoffverfahren produziert. Als Rohstoff wurde zum größten Teil Altpapier mit einer Gesamtmenge von 53,05 Mio. Tonnen (63 %) verwendete. 15,3 % der Rohstoffe zur Zellstoffherstellung waren holzfreie Stoffe (z. B. Stroh, Bambus, Schilf usw.). Dies entspricht einer Verbrauchsmenge von 12,97 Mio. Tonnen. Die meisten holzfreien Stoffe wurden nach chemischen Verfahren erzeugt, genauer nach dem Sulfatverfahren (CPA 2011). Die Zusammensetzung der Zellstoffe zur Papierherstellung zwischen den Jahren 2000 bis 2010 wird durch folgende Abbildung 2-17 dargestellt.

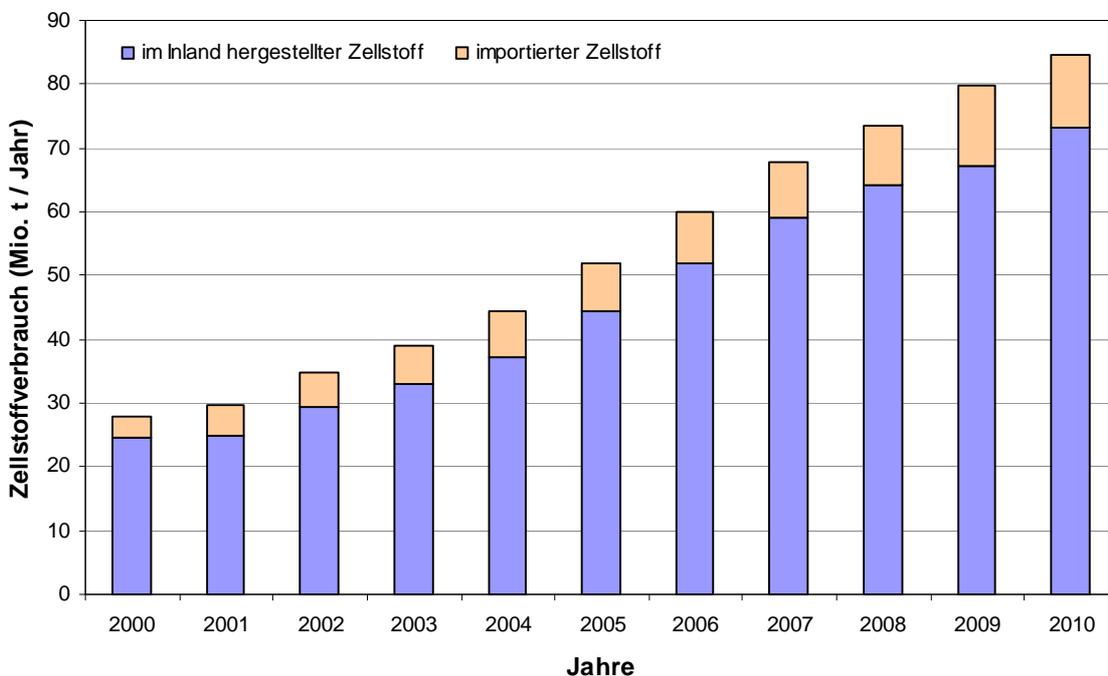


Abbildung 2-17: Zusammensetzung des Zellstoffes zur Papierherstellung in China im Vergleich von 2000 bis 2010 (CPA 2009, CPA 2010, CPA 2011)

Die Abbildung 2-17 zeigt, dass trotz steigenden Zellstoffverbrauchs der größte Anteil des Zellstoffes zur Papierherstellung mit 86,40 % (73,10 Mio. Tonnen, im Jahr 2010) in China produziert wurde.

2.1.3.5 Kurzzusammenfassung

- ❖ Das heute bekannte Verfahren der chinesischen Papierherstellung wurde von Tsai-Lun um 105 n. Chr. entwickelt.
- ❖ Heute liegt die Produktion der chinesischen Papierindustrie im weltweiten Vergleich an zweiter Stelle hinter den USA.
- ❖ 2010 betrug die Erzeugung von Papier, Karton und Pappe in China 92,70 Mio. Tonnen, gleichzeitig wurden insgesamt 91,73 Mio. Tonnen von Papier, Karton und Pappe verbraucht. Dies bedeutet einen spezifische Verbrauch von Papier, Karton und Pappe von 68 Kg pro Einwohner und Jahr (bei insgesamt 1,40 Mrd. Einwohner). Im Vergleich zu Deutschland (250 Kg pro Einwohner und Jahr) ist dieser sehr gering.
- ❖ Zur Papierherstellung wurden 2010 insgesamt 84,61 Mio. Tonnen Rohstoff eingesetzt. Der größte Anteil ist der des Altpapiers mit 63 % (53,05 Mio. Tonnen, wovon 20,92 Mio. Tonnen Altpapier importiert wurden), die Holzstoffe lagen mit 22 % (18,08 Mio. Tonnen, davon 12,57 Mio. Tonnen importierter Holzstoff) an zweiter und holzfreier Zellstoff mit 15,3 % (12,97 Mio. Tonnen) an dritter Stelle. Die Mineralstoffe und Additive zur Verbesserung der Papierqualität werden in China in der Regel nicht in den Rohstoffverbrauch zur Zellstoff- und Papierherstellung mit einberechnet.
- ❖ In China wurden 2010 zur Papierherstellung insgesamt 73,10 Mio. Tonnen Zellstoff erzeugt. Der größte Zellstoffproduktionsanteil liegt im Altpapier mit 72,6 % (53,05 Mio. Tonnen), gefolgt von holzfreiem Zellstoff mit 17,7 % (12,97 Mio. Tonnen) und Holzstoff mit 9,7 % (7,08 Mio. Tonnen).
- ❖ In China gibt es einen starken Mangel an Rohstoffen zur Zellstoff- und Papierherstellung. Im Gegensatz zu Deutschland wird in China anstelle von Holz Stroh, Schilf, Gras und Bambus zur Gewinnung von Rohzellstoff eingesetzt. 2008 wurden insgesamt 8,04 Mio. Tonnen Zellstoff aus Weizenstroh und Reisstroh hergestellt, dies macht einen prozentualen Anteil von ca. 40,8 % der gesamten Rohzellstoffherstellung (holzfreier Zellstoff mit 12,97 Mio. Tonnen und Holzstoff mit 6,72 Mio. Tonnen) aus.
- ❖ Die vorherrschenden Aufschlussverfahren in China sind chemische Aufschlussverfahren (das alkalische Sulfatverfahren, das alkalische Sodaverfahren, das saure Sulfitverfahren usw.), Halbzellstoff Aufschlussverfahren und mechanische Verfahren. Die meisten holzfreien Zellstoffe wurden mit Hilfe von chemischen Verfahren produziert, vor allem mit dem Sulfatverfahren.

2.2 Papierabwasserbehandlung und Wasserkreislaufführung in der Papierindustrie

2.2.1 Allgemeines

Bei der Zellstoff- und Papierherstellung dient Wasser nicht nur als Suspensions- und Transportmittel für Fasern und Füllstoffe sondern ebenso als Lösungsmittel für chemische Hilfsmittel. Wasser ist unbedingt notwendig zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern, welche die wesentlichste Komponente der Festigkeit des Produktes ist (Möbius 2010).

Durch die Produktionsprozesse der Zellstoff- und Papierherstellung werden verschiedenste Papierabwässer erzeugt. Die drei wichtigsten Arten von Papierabwässern sind die Aufschlusslösung, das Mittelstufenabwasser bei der Zellstoffherstellung sowie das Weißwasser aus der Papierproduktion. In Abbildung 2-18 sind die in chinesischen Papierfabriken anfallenden Abwasserströme- und -arten schematisch dargestellt.

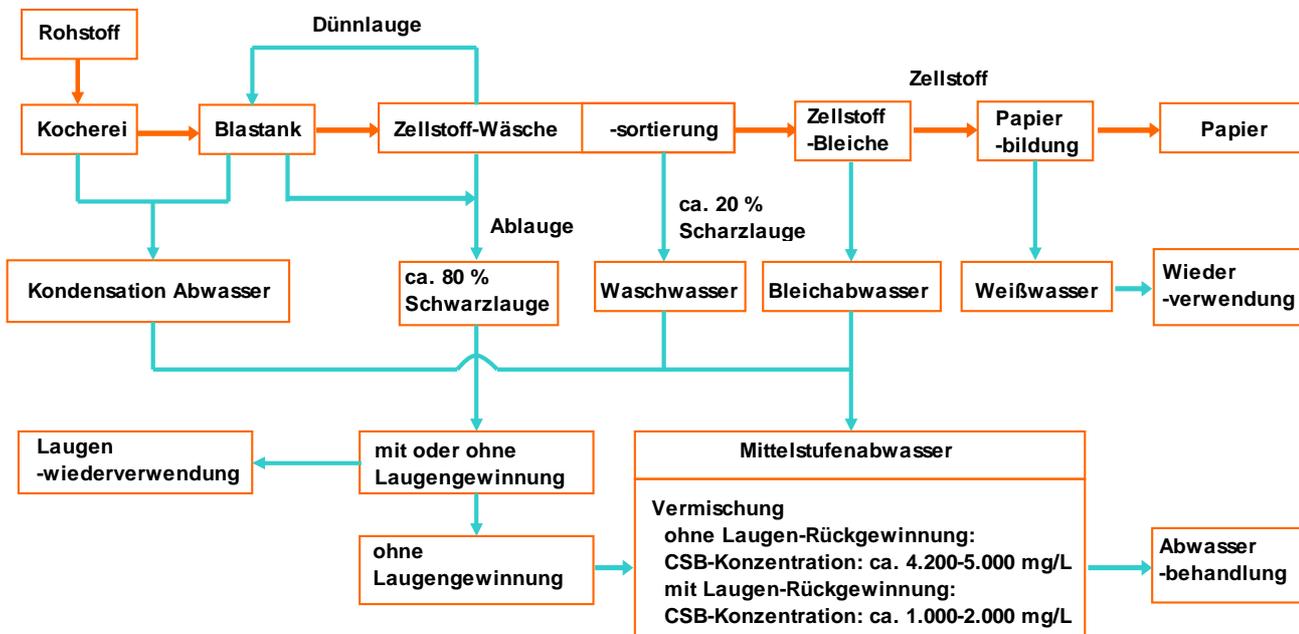


Abbildung 2-18: Abwasserströme- und Arten bei der Papierproduktion in China

Während der Produktionsprozesse (inklusive der Chemikalienrückgewinnungsprozesse) werden viele organische Verbindungen wie z.B. Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus den Rohstoffen (Faserstoff usw.) ins Abwasser abgeleitet, wobei die höchsten Umweltbelastungen meistens von den Aufschlusslösungen der Sulfat- oder Sulfitverfahren zur Zellstoffherstellung stammen. Normalerweise werden die Aufschlusslösungen bei der Zellstoffherstellung durch Lauge- oder Chemikalienrückgewinnungssysteme direkt beim Zellstoffhersteller wiederverwertet.

Die Schwarzlauge enthält momentan in China die höchste Schmutzfracht und stärkste Färbung. Die Schwarzlauge umfasst fast 90% der Schmutzfracht der Zellstoffherstellung. Die

größten Anteile in der Schwarzlauge sind Lignin, Hemicellulose, Pentose, Lauge und andere gelöste Verbindungen (Lu *et al.* 2005) (Lin 1999). Im Regelfall werden ca. 10 Tonnen Schwarzlauge pro Tonne Zellstoff bei der Zellstoffherstellung erzeugt (Yang 2001); die CSB-Fracht beträgt 1.300 Kg/Tonnen Zellstoff (Lin 1999). Charakteristische Werte der Schwarzlauge sind: pH-Wert: 11-13, BSB₅: 34.500-42.500 mg/L, CSB: 106.000-157.000 mg/L ((Dai 1995, Lu *et al.* 2005).

Die verwendete Aufschlusslösung bei der Sulfitzellstoffherstellung hat eine rote Färbung. Darin enthalten sind: organische Säuren, Kalk, Magnesiumsalze und restliche Sulfit- und Sulfatsalze mit ca. 20 %, Ligninsulfonate, Hemicellulose sowie restliche organische Verbindungen wie Kohlenhydrate mit ca. 80 % (Wu 2001, Yang 2001).

Infolge der veralteten Produktionsverfahren und Rohstoffzusammensetzungen werden viele Aufschlusslösungen ohne Wiederverwertung direkt über das Kanalsystem in das Mittelstufenabwasser abgeleitet, was zu einer sehr hohen Belastung der nachfolgenden biologischen Abwasserbehandlungsanlage führt.

Das Mittelstufenabwasser enthält viele schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen, wie z.B. Lignine, Cellulose, Hemicellulose. Das Abwasser aus dem Bleichprozess, dazu gehört auch das Mittelstufenabwasser, kann wegen des hohen AOX-Gehaltes nur sehr schwer mit biologischen Behandlungsverfahren gereinigt werden.

Die spezifische Abwassermenge des Mittelstufenabwassers in China ist höher als die der Schwarzlauge. Pro Tonne Zellstoff werden ca. 300 m³ Mittelstufenabwasser erzeugt (Lin 1999). Die Schmutzfracht des Mittelstufenabwassers beträgt ca. 8-9 % der gesamten Zellstoffherstellung. Die CSB-Fracht beträgt 310 kg/Tonnen Zellstoff wobei die meisten CSB-Frachten gelöst sind (Ding & Chen 2000). Kennwerte des Mittelstufenabwassers: BSB₅: 350-1.100 mg/L, CSB: 1.200-2.500 mg/L (Zhang & Ren 2002, Lin 1999). Das Mittelstufenabwasser der Zellstoff- und Papierherstellung wird normalerweise durch eine Kombination einer chemisch-mechanischen Vorbehandlungsstufe und einer darauffolgenden biologischen Hauptbehandlungsstufe gereinigt.

Das bei der Papierherstellung anfallende Abwasser heißt Weißwasser, in welchem Mikrofasern, Filler und Chemikalien enthalten sind. Die spezifische Abwassermenge an Weißwasser beträgt ca. 200 m³ pro Tonnen Papier. Die Schmutzfracht des Weißwassers ist sehr niedrig. Die CSB-Frachten im Abwasser sind vorrangig ungelöste Feststoffe, die leicht mit Faserfänger wiederverwertet werden können (Yang 2001, Yang & Liu 2007). Kennwerte des Weißwassers: pH-Wert: 4,5-8,3, BSB₅: 170-560 mg/L, CSB: 720-950 mg/L, TS: 500-1.100 mg/L (Pokhrel & T.Viraraghavan 2004). Das Weißwasser wird häufig mit mechanischen oder chemischen Behandlungsstufen behandelt und wiederverwendet.

Wasser wird innerhalb des Papierproduktionsprozesses in großem Umfang im Kreislauf geführt. Abwasser fällt dabei nur als überschüssiges, durch eingesetztes Frischwasser verdrängtes Kreislaufwasser an. Frischwasser wird in geringen Mengen an verschiedenen Stellen der Produktion benötigt. Zusätzliche größere Mengen werden abhängig von der erzeugten Papierqualität zur Einstellung der für die Produktion benötigten Reinheit des Kreislaufwassers durch Verdünnung eingesetzt. Aus der Summe dieser Mengen ergibt sich der spezifische

Wasserbedarf. Der spezifische Wasserbedarf sowie der spezifische Abwasseranfall werden bezogen auf die Bruttomaschinenkapazität in Abbildung 2-19 angegeben (DWA 2011).

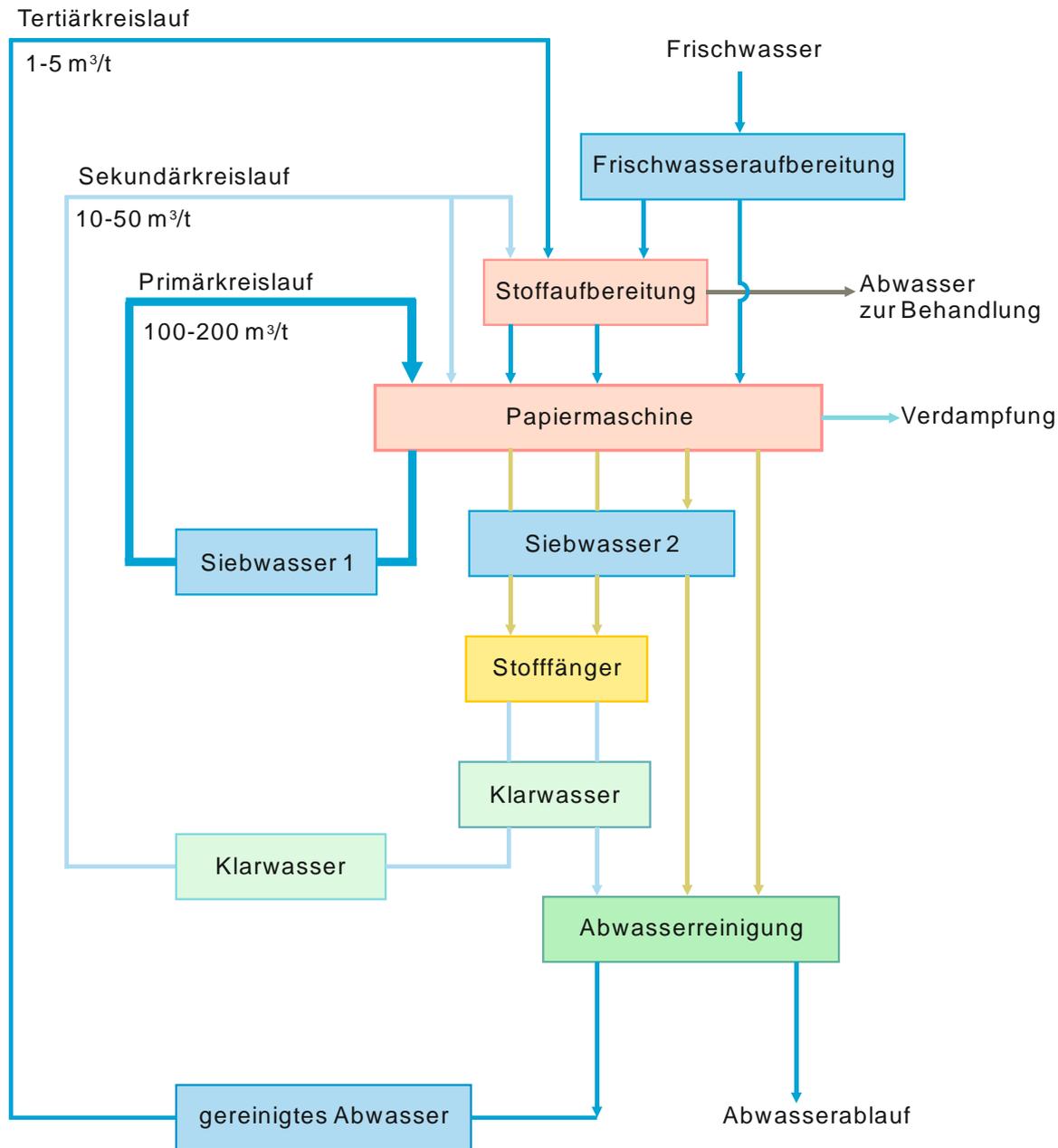


Abbildung 2-19: Vereinfachtes Schema der Wasserführung einer Papierfabrik (spezifische Wassermengen bezogen auf die Bruttomaschinenkapazität je Tonne Produkt) (DWA 2011)

Im Primär-Kreislauf wird das Weißwasser nach einem Sieb zur Verdünnung bei der Stoffaufbereitung wiederverwendet. Im Sekundär-Kreislauf wird das restliche Weißwasser nach dem Sieb und durch Stofffänger als Verdünnungswasser oder Spritzwasser wiederverwendet. Das Abwasser, das im Tertiär-Kreislauf hinter der Papiermaschine oder anderen Produktionsprozessen abfließt, kann nach einer Abwasserbehandlung wiederverwendet werden.

Der Begriff Kreislaufwasserschließung wird häufig auch dann gebraucht, wenn Maßnahmen im Primär- und Sekundärkreislauf umgesetzt werden, um den spezifischen Frischwasserverbrauch zu senken. Insbesondere in der angelsächsischen Fachliteratur stehen die Begriffe „closed loop“ oder „closed water cycle“ nicht immer für eine abwasserfreie Papiererzeugung. Eine Expertengruppe aus der deutschen Papierindustrie hat bereits 1983 die in Tabelle 2-1 dargestellte Klassifizierung der Einengung von Papierfabrikwasserkreisläufen erarbeitet, die sich an der spezifischen Abwassermenge orientiert. Für eine Papierfabrik mit geschlossenem Wasserkreislauf muss demnach die spezifische Abwassermenge gleich Null sein, was bedeutet, dass kein Abwasser das Werk verlässt (U. Hamm & Götttsching 2002).

Tabelle 2-1: Klassifizierung der Einengung von Papierfabrikwasserkreisläufen (U. Hamm & Götttsching 2002)

spezifische Abwassermenge m ³ /t Papier	Wasserkreislauf
>100	offen
>10 bis 100	eingengt
>0 bis 10	stark eingengt
0	geschlossen

Abwasseranfall, Frischwassergebrauch und Wasserwiederverwendungsgrad bei der Zellstoff- und Papierherstellung hängen nicht nur vom Produktionsverfahren und den erzeugten Produkten, sondern auch von der Zusammensetzung der Rohstoffe ab. Zurzeit wird das Papierabwasser durch mechanische, chemische, biologische, mechanisch-chemische Verfahren oder verschiedene kombinierte Verfahren behandelt. Meistens werden aufgrund der niedrigen Betriebskosten und der guten Reinigungsleistung biologische Verfahren zur Papierabwasserbehandlung verwendet.

2.2.2 Abwasseranfall und Stand der Abwasserbehandlung sowie Wasserkreislaufführung der Papierindustrie in Deutschland

2.2.2.1 Gesetzliche Grundlagen zur Papierabwasserbehandlung in Deutschland

Das Wasserrecht ist in der Bundesrepublik Deutschland dadurch gekennzeichnet, dass der Bund nur eine Rahmenkompetenz hat, während die Ausführung der Rahmengesetze den Bundesländern obliegt. Da die Abwassereinleitung in der Bundesrepublik Deutschland mit einer Abwasserabgabe belegt wird, ist in rechtlicher Hinsicht zu trennen zwischen Ordnungsrecht und Abgabenrecht (Möbius 2010). Die zur Festlegung des Standes der Technik zu definierenden technischen Regelwerte werden von der Bundesregierung in der Abwasserverordnung [ABWV] mit ihren spezifischen Anhängen festgelegt. Für die Zellstoffherzeugung gilt Anhang 19 [Anhang 19]. An das Abwasser werden für die Einleitungsstelle in das Gewässer folgende Anforderungen (Tabelle 2-2) gestellt. Die geltenden Anforderungen gelten nicht für

Abwässer aus indirekten Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung.

Tabelle 2-2: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser aus der Herstellung von Zellstoffen

	24-Stunden-Mischprobe	
	kg/t	
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	kg/t	25
Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB ₅)	mg/l	30
Phosphor, gesamt	mg/l	2
Stickstoff, gesamt (als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff (N _{ges}))	mg/l	10
Giftigkeit gegenüber Fischeiern (G _{Ei}) (in der Stickprobe)		2

Für die Papiererzeugung gilt Anhang 28 [Anhang 28]. An dieses Abwasser werden für die Einleitungsstelle in das Gewässer folgende Anforderungen (Tabelle 2-3) gestellt. Die geltenden Anforderungen gelten wiederum nicht für Abwässer aus indirekten Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung.

Tabelle 2-3: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser aus der Herstellung von Papier und Pappe (Anhang 28, Stand 2004)

	Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe	
	mg/l	kg/t
Abfiltrierbare Stoffe	50	-
Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB ₅)	25	-
Stickstoff, gesamt (als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff (N _{ges}))	10	-
Phosphor, gesamt	2	-
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)		3

2.2.2.2 Abwasseranfall und Schmutzfracht

Deutschland gehört zu einem der 18 Mitgliedsländer der Confederation of European Paper Industrie (CEPI). In der nachfolgenden Tabelle 2-4 werden die von der Europäischen Kommission im Merkblatt „Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken (BVT) in der Zellstoff- und Papierindustrie“ veröffentlichten spezifischen Abwassermengen und Schmutzfrachten der Zellstoffherstellung (CEPI 2003) angegeben.

Tabelle 2-4: BVT-Werte für die Wasserbelastung bei Anlage Holzstoff- und Zellstoffherstellung bei verschiedenen Aufschlussverfahren (Stand 2003) (CEPI 2003)

Rohstoff	Produktionsverfahren	spezif. Frachten kg/t Zellstoff		spezif. Abwassermenge m ³ /t Zellstoff
		CSB _{cr}	BSB ₅	
Holz	Holzschliff	2-5	0,2-0,5	12-20
Holz	gebleichter Sulfatzellstoff	8-23	0,3-1,5	30-50
Holz	ungebleichter Sulfatzellstoff	5-10	0,2-0,7	15-25
Holz	gebleichter Sulfitzellstoff	20-30	1-2	40-55
Holz	chemisch-mechanische Aufschluss (CTMP) Zellstoff	10-20	0,5-1,0	15-20
Altpapier	Altpapier ohne Deinking	0,5-1,5	<0,05-0,15	<7
	Altpapier mit Deinking	2-4	<0,05-0,5	8-15

Im Zeitraum von 1974 bis 2007 konnte die spezifische Abwassermenge in der Zellstoff- und Papierindustrie aufgrund von wirtschaftlichen und ökologischen Gründen durch Verbesserung der Produktionsverfahren deutlich reduziert werden. In der folgenden Abbildung 2-20 wird die Veränderung der spezifischen Abwassermenge in der Papierproduktion aufgezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich eine mittlere spezifische Abwassermenge von 10,4 m³/t Papier ergibt.

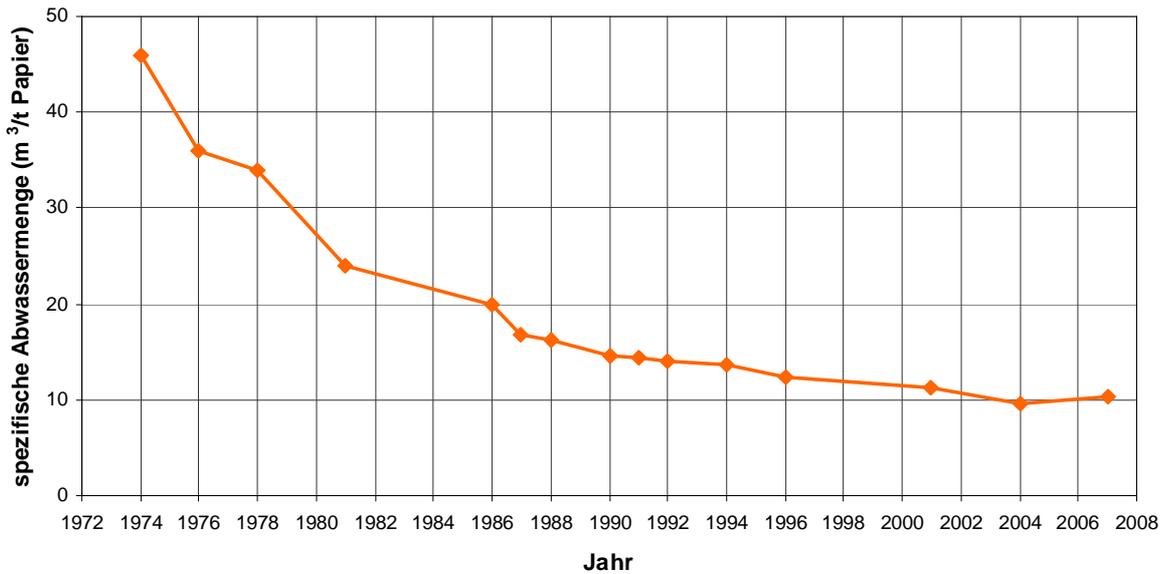


Abbildung 2-20: Entwicklung der mittleren spezifischen Abwassermenge in der deutschen Papierindustrie (H. Jung et al. 2009)

Die spezifischen Abwassermengen der Papierfabriken unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der eingesetzten Rohstoffe, sondern auch hinsichtlich der Produktionsgruppe (holzfrei, aus Altpapier etc.). In Abbildung 2-21 ist die spezifische Abwassermenge bei verschiedenen Produktionsgruppen in Deutschland dargestellt.

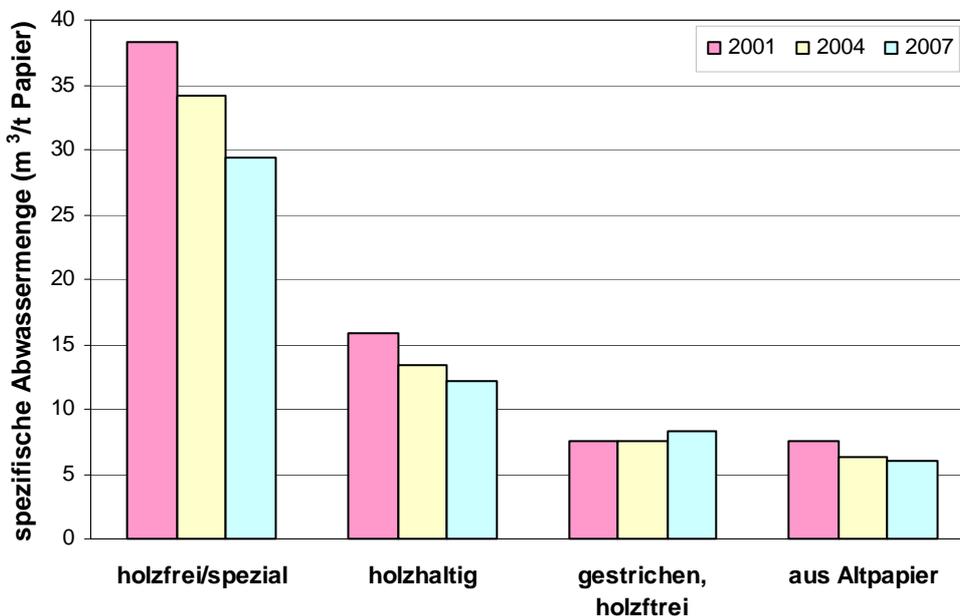


Abbildung 2-21: Spezifische Abwassermenge bezogen auf Produktionsgruppen in der deutschen Papierindustrie (H. Jung et al. 2009)

Die spezifische Schmutzfracht des Abwassers aus der Papierproduktion hängt stark von der Art der Zellstoffe ab. In Abbildung 2-22 ist die spezifische CSB-Fracht (gewichteter Mittelwert) in Deutschland für unterschiedliche Produktionsgruppen dargestellt.

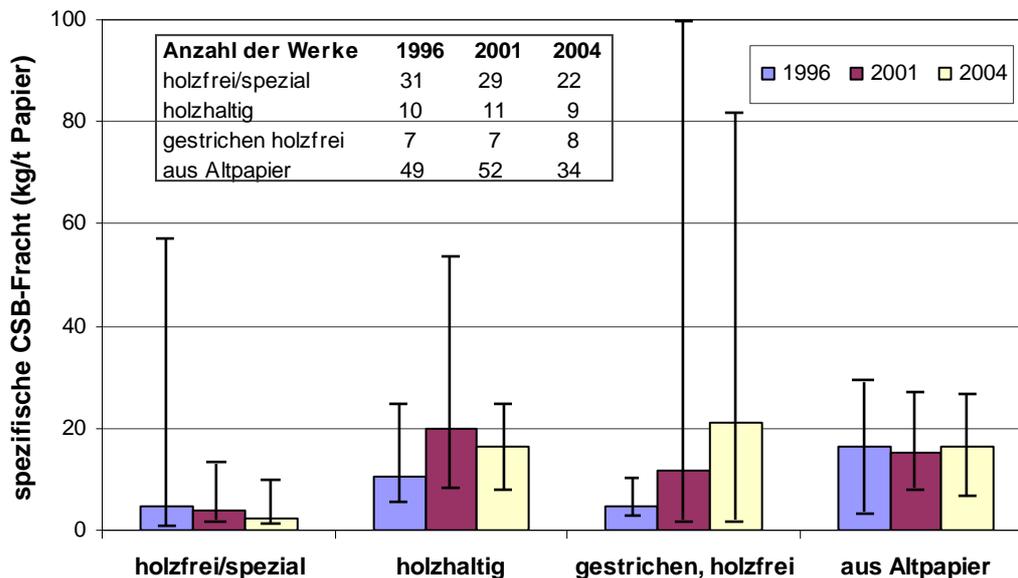


Abbildung 2-22: Spezifische CSB-Frachten der Abwässer aus der Papierproduktion in der deutschen Papierindustrie mit Streubreiten (H. Jung et al. 2006)

2.2.2.3 Stand der Abwasserbehandlung in der Papier- und Zellstoffindustrie in Deutschland

2.2.2.3.1 Allgemein

Zur Abwassereinleitung in Gewässer ergeben sich die in Deutschland geltenden erforderlichen Maßnahmen aus den Anforderungen des Anhangs 28 der AbwV. Das Merkblatt DWA-M 115 weist auf die allgemeinen Anforderungen der zu bestehenden Qualität des Abwassers an Übergabestellen hin. Die bei den jeweiligen Indirekteinleitern anzuwendenden Behandlungsmaßnahmen richten sich nach den §§ 57, 58 und 59 des Wasserhaushaltsgesetzes, den örtlichen Entwässerungssatzungen, den Angaben des Merkblattes DWA-M 115 und nach den örtlichen Gegebenheiten (DWA 2011).

In Deutschland werden gering konzentrierte Papierabwässer ohne Vorbehandlung einer biologischen Reinigung zugeführt. Höher konzentrierte Abwässer werden in der Regel nach einer physikalisch- oder chemischen Vorbehandlungsstufe mit einem mehrstufigen biologischen Behandlungsverfahren aufbereitet.

2.2.2.3.2 Stand der Verfahrenstechnik zur Papierabwasserbehandlung in Deutschland

Je nach Art der erzeugten Produkte aus der Zellstoff- und Papierindustrie unterscheiden sich die Abwässer erheblich. Durch unterschiedliche Roh- und Halbstoffe und unterschiedliche Endprodukte, ergeben sich verschiedene spezifische Abwassermengen und Frachten. Abbildung 2-23 zeigt eine Übersicht über die üblichen Verfahren der Abwasserreinigung in der Papierindustrie. Aufgezeigt werden Verfahren der Vorreinigung, der biologischen und der weitergehenden Abwasserreinigung.

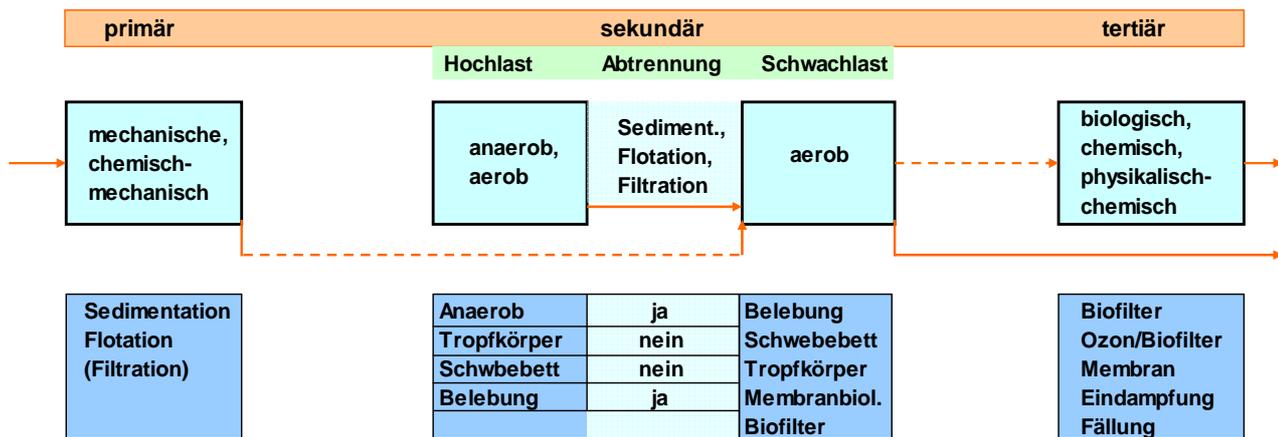


Abbildung 2-23: Übersicht über bewährte Verfahrensketten zur Abwasserreinigung in der Zellstoff- und Papierindustrie (Möbius 2011)

Es gibt für gering belastete Abwässer (etwa $< 100 \text{ mg/L BSB}_5$ (DWA 2011)) unterschiedliche Behandlungsalternativen, (falls Behandlung notwendig); am meisten verbreitet sind hierfür Biofilter. Diese sind ein- oder zweistufig ausgelegt und meistens in der Aufstrom-Variante mit Belüftung in Betrieb (Möbius 2011). Einstufige Biofilter finden ihre Anwendung bei BSB_5 -Konzentrationen von etwa 80 mg/L ; bis etwa 200 mg/L werden sie zweistufig ausgelegt (DWA 2011).

Zweistufige aerobe biologische Behandlungsanlagen finden ihren Einsatz vorrangig bei Abwässern im mittleren BSB_5 -Konzentrationsbereich (von etwa 150 mg/L bis etwa 750 mg/L) mit einem Biofilmreaktor als erste Stufe. Diese Abwässer fallen z.B. bei der Erzeugung von holzfreien und holzhaltigen gestrichenen Papieren an. (Möbius 2011, DWA 2011).

Zweistufige biologische Anlagen werden bei Abwässern im hohen BSB_5 -Konzentrationsbereich (von etwa 500 mg/L bis etwa 3.000 mg/L) (z.B. bei der Erzeugung von Verpackungspapieren mit geringen spezifischen Abwassermengen)(DWA 2011) eingesetzt. Bevorzugt werden aus Kunststoff hergestellte anaerobe Systeme ohne Biomasserträger, bei denen der Biomasserückhalt durch Pelletbildung erfolgt. Üblicherweise wird bei Anaerobreaktoren ein Hydrolysereaktor („Vorversäuerung“) vorgeschaltet.

In Fällen der nicht entsprechenden Behandlungsmaßnahmen durch fehlenden Stand der Technik, um die geforderte Qualität zu erreichen, werden Verfahren zur weitergehenden

Reinigung verwendet. Verfahren der chemisch-biochemischen Oxidation, bei welchen eine mit Ozon partielle Oxidation des Rest-CSBs erfolgt und dieser anschließend die Persistenz verliert, werden bevorzugt, da der Rest-CSB anschließend durch einen nachgeschalteten Bioreaktor abgebaut werden kann.

Eine Umfrage zur Wasser- und Abwassersituation in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie vom Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP) und der Papiertechnischen Stiftung (PTS) haben ergeben, dass 82 % der beteiligten Zellstoff- und Papierfabriken das Abwasser vollbiologisch in einer innerbetrieblichen biologischen oder kommunalen Kläranlage reinigen. Unternehmen, die Abwasser innerbetrieblich oder vollbiologisch reinigen, betreiben knapp 60 % rein aerobe Verfahren. Eine zusätzliche anaerobe Stufe betreiben nur ca. 40 %.

Abbildung 2-24 zeigt den Anteil der aeroben und anaeroben biologischen Behandlung in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie.

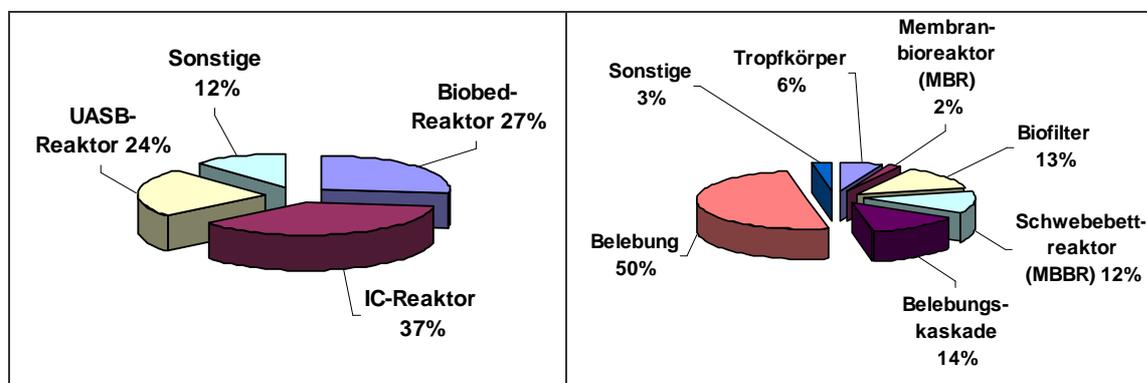


Abbildung 2-24: Anteil der Verfahren zur anaeroben (links) bzw. aeroben (rechts) biologischen Reinigung in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie (H. Jung et al. 2009)

Die am häufigsten verwendete Technologie der anaeroben Behandlung stellt der IC-Reaktor (Internal circulation) mit einem Anteil von einem Drittel dar. Mit einem prozentualen Anteil von jeweils einem Viertel teilen sich den restlichen Markt die Biobed- und UASB- Reaktoren (Upflow anaerobic sludge blanket), die nach dem Kontaktschlammverfahren arbeiten. Die klassischen Belebungsverfahren, wie Belebungsbecken und Belebungs-kaskaden, repräsentieren die aeroben Verfahren. Mit fast zwei Dritteln überwiegen sie den Anteil der eingesetzten Reinigungsstufen.

2.2.2.4 Stand der Wasserkreislaufführung in der Papier- und Zellstoffindustrie in Deutschland

Anfang 1930 wurden innerbetriebliche Wasserkreisläufe in Papierfabriken eingerichtet, um den wirtschaftlichen Zwang zur Faser- und Füllstoffrückgewinnung zu erfüllen. Ein weiterer Treiber war die Einführung einer Abgabe zur Entnahme von Frischwasser aus Grund- und Oberflächenwasser. Die Entwicklung der internen Wiederverwendung von Wasser in der

deutschen Papierindustrie ist in Abbildung 2-25 für den Zeitraum von 1930 bis heute dargestellt.

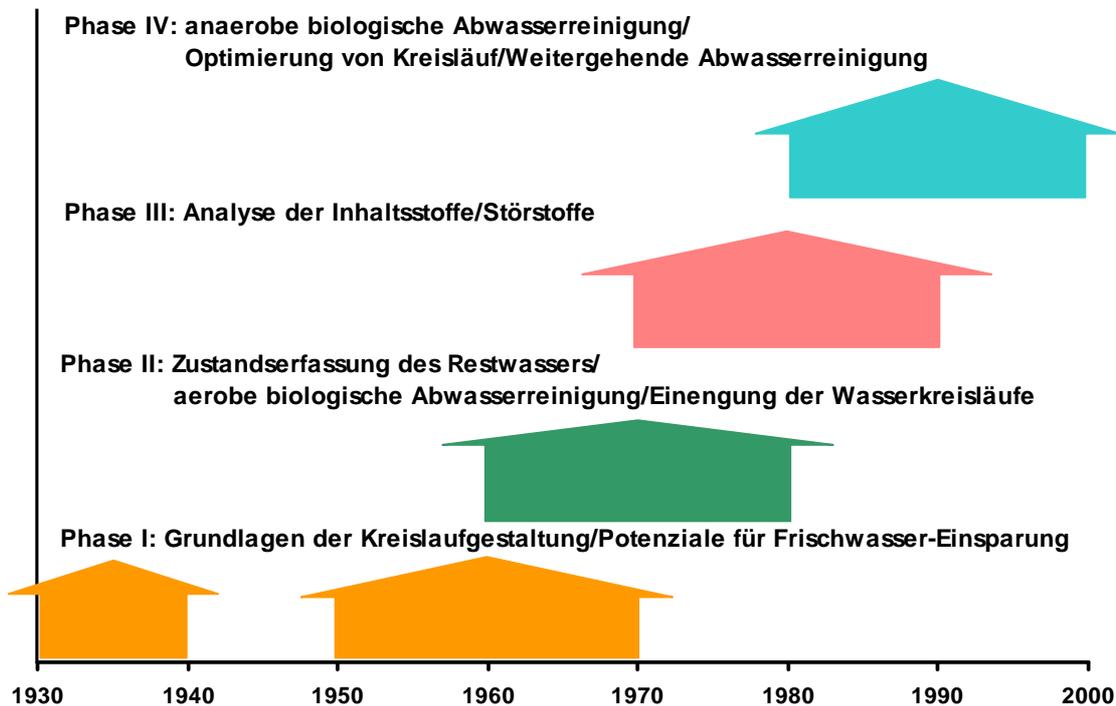


Abbildung 2-25: Entwicklungsphasen des Wasserhaushalts in der deutschen Papierindustrie (nach Zippel 1999)

Mit den Arbeiten von W. Brecht am Institut für Papierfabrikation in Darmstadt begann Anfang der dreißiger Jahre die erste Phase zur Senkung des Frischwasserverbrauchs und der Rohstoffrückgewinnung durch den Einsatz von Stofffängern und der Kreislaufführung von Wasser. Mitte der sechziger bis Ende der siebziger Jahre schlossen sich zwei Phasen zu grundlegenden Untersuchungen von Wasserkreisläufen an. Mitte der siebziger Jahre schlossen zehn Firmen in Deutschland und in der Schweiz, die Packpapiere aus Altpapier herstellten, ihren Wasserkreislauf. Maßnahmen zur Ausschleusung von gelösten organischen Inhaltsstoffen wurden allerdings nicht getroffen. Mitte der siebziger bis Ende der achtziger Jahre widmete man sich der Analyse von Inhaltsstoffen bei der innerbetrieblichen Kreislaufführung. Im Vordergrund der bis heute aktuellen vierten Phase stehen die Optimierung von Wasserkreisläufen und die Einführung weitergehender Abwasserreinigungsmaßnahmen. Hierzu zählen auch die anaerobe Reinigung hochbelasteter Abwasserteilströme sowie das Schließen von Wasserkreisläufen.

Der spezifische Frischwasserbedarf und der daraus resultierende Abwasseranfall der deutschen Papierindustrie werden im internationalen Vergleich als äußerst gering angesehen. Innerhalb der letzten 50 Jahre gelang es durch Mehrfachnutzung den durchschnittlichen Frischwasserbedarf von $100 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier auf heute $14 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier (Jahr 2000) zu senken (U. Hamm & Götsching 2002).

Anfang des 20. Jahrhunderts waren noch bis zu 500 m³ Wasser erforderlich um eine Tonne Papier zu erzeugen. Abbildung 2-26 zeigt den durchschnittlichen spezifischen Frischwasserbedarf im Zusammenhang mit der Wasserwiederverwendungsrate der deutschen Papierindustrie für den Zeitraum von 1950 bis heute.

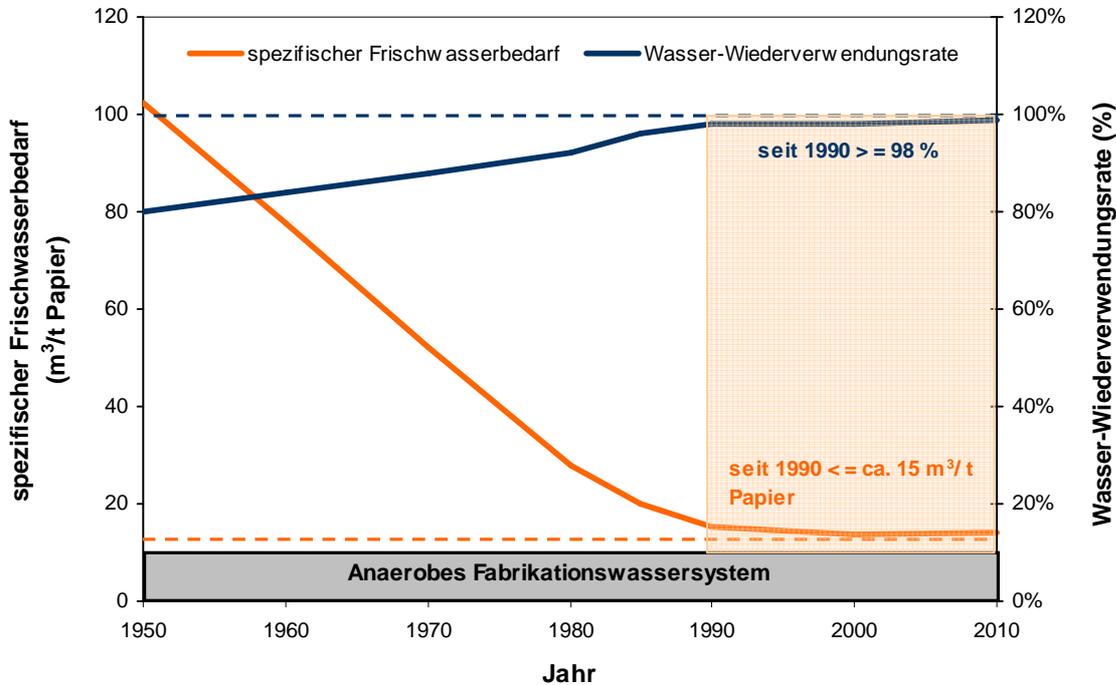


Abbildung 2-26: Entwicklung des spezifische Frischwasserbedarfs sowie der Wasserwiederverwendungsrate in der deutschen Papierindustrie (nach U. Hamm & Götsching 2002)

Der spezifische Wasserbedarf nähert sich asymptotisch einem Wert von 14 m³/t Papier. In den kommenden Jahren dürfte dieser Wert allerdings nicht merklich unterschritten werden (Möbius 2010).

2.2.2.5 Schlussfolgerungen hinsichtlich des bisherigen technischen Standes bei der Papierabwasserbehandlung in Deutschland

- ❖ Die spezifische Abwassermenge und die spezifischen Schmutzfrachten sind bei der Zellstoffherstellung in Abhängigkeit des Aufschlussverfahrens unterschiedlich. So betrug im Jahr 2003 die spezifische Abwassermenge beim Sulfatschlussverfahren mit Holz 15-50 m³/Abwasser/t Zellstoff und eine Schmutzfracht von 5-23 kg CSB/t Zellstoff. Mit dem CTM-Verfahren (mit Holz) ergeben sich 15-20 m³ Abwasser/t Zellstoff. Wird Altpapier als Rohstoff für die Zellstoffherstellung benutzt beträgt der Anfall < 15 m³/t Zellstoff und die Schmutzfracht 0,5-4 kg CSB/t Zellstoff.

- ❖ Im Jahr 2000 lagen die spezifischen Frischwassermengen zur Papierherstellung in Deutschland bei 14 m³/t Papier. Dabei betrug die Wiederverwendungsrate 98 %.
- ❖ Aufgrund der wirtschaftlichen und ökologischen Zwänge sowie durch die weiteren Verbesserungen der Produktionsverfahren lag die mittlere spezifische Abwassermenge im Jahr 2007 in Deutschland bei 10,4 m³/t Papier.
- ❖ Im Jahr 2004 lagen die spezifischen Schmutzfrachten (gewichteter Mittelwert) der Abwässer in Deutschland bei der Produktion von holzfreiem Papier bei 22 kg CSB/t Papier und von holzhaltigem Papier bei 9 kg CSB/t Papier. Wird Altpapier zur Papierproduktion eingesetzt ergibt sich eine Fracht von 34 kg CSB/t Papier.
- ❖ 60 % aller befragten Zellstoff- und Papierfabriken betreiben ein rein aerobes (ein- oder zweistufig) Verfahren, während 40 % eine zusätzliche anaerobe Stufe vorschalten. Die am meist verwendeten Anaerobreaktoren sind IC-Reaktoren (Internal circulation) gefolgt von Biobed- und UASB-Reaktoren (upflow anaerobic sludge blanket). Bei den aeroben Verfahren werden vorrangig das kontinuierlich betriebene Belebungsverfahren und Belebungsbeckenkaskaden eingesetzt.

2.2.3 Abwasseranfall und Stand der Abwasserbehandlung und Wasserkreislaufführung der Papierindustrie in China

Im Gegensatz zu Deutschland verwendet man in China anstelle von Holz oft andere Rohstoffe wie Stroh, Schilf, Gras und Bambus zur Rohzellstoffgewinnung. Zellstoffhersteller, die Stroh, Schilf oder Bambus als Rohstoff einsetzen, verwenden bisher allerdings kaum Laugerückgewinnungssysteme wegen der hohen Betriebskosten.

Aufgrund der Tatsache, dass veraltete Produktionstechniken zur Papierherstellung angewendet werden, fallen auch große Abwassermengen an. Die durchschnittliche spezifische Abwassermenge pro Tonne Zellstoff beträgt 55 m³ bis 150 m³ (für Zellstoff aus Holz mit Laugerückgewinnung), 240 m³ bis 360 m³ (für Zellstoff aus Stroh, Schilf, usw. mit Laugerückgewinnung) und 275-445 m³ (für Zellstoff aus Stroh, Schilf, usw. ohne Laugerückgewinnung). Im Vergleich zu den hoch entwickelten Zellstoff- und Papierfabriken in anderen Teilen der Welt mit aktuell 35 bis 50 m³ Abwasser/t Zellstoff, sind diese Werte extrem hoch (Zhong *et al.* 2008).

2.2.3.1 Gesetzliche Grundlagen zur Papierabwasserbehandlung in China

Die Papierindustrie in China ist eine typische Industrie mit hoher Umweltbelastung und niedrigem Wasserwiederverwendungsgrad. Deshalb wurden sowohl von der Zentralregierung in Peking (im Jahr 2008) als auch von der Regierung der Shandong Provinz (im Jahr 2003) eine Vielzahl von sehr strengen Richtlinien im Bereich der industriellen Abwasserbeseitigung erlassen. Die besonders weitgehende Richtlinie für die Einleitungsgrenzwerte von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion ist im Kapitel 1 dargestellt. Die meisten Zellstoffher-

steller in China können mit den vorhandenen Kläranlagen die Grenzwerte nicht einhalten und müssen deshalb umgerüstet werden.

Eine weitere gesetzliche Regel [DB37/599-2006] gibt es für Flusseinzugsgebiete z.B. für den Huai-Fluss, aus dem Wasser über den Kanal Süd nach Nord (nach Peking) zur Trinkwasserreinigung gepumpt wird. Die Anforderungen sind in Tabelle 2-5 zusammengefasst.

Tabelle 2-5: Grenzwerte von Abwässern aus dem Schutzgebiet der der Süd-Nord-Wassertransferkanäle in der Shandong Provinz [DB37/599-2006] (Shan Dong Province Along the Line Of South-North Water Transfer Water Pollutants Discharge Standards Systems, gültig für den Zeitraum ab 01.03.2006)

Schmutzstoff		besonderes Schutzgebiet	normales Schutzgebiet
pH-Wert [-]		6-9	6-9
Färbung [x-Faktor]	Krankenhaus, medizinische Einrichtungen etc.	30	30
	sonstige Branchen	40	40
TS (mg/L)	Krankenhaus, medizinische Einrichtungen etc.	30	30
	sonstige Branchen	50	70
CSD _{cr} (mg/L)	Petrochemieindustrie (inkl. Raffinerie) und Krankenhaus, medizinische Einrichtungen etc.	60	60
	Brauerei	60	80
	sonstige Branchen	60	100
BSB ₅ (mg/L)		20	20

Anmerkung:

1. besonderes Schutzgebiet: 15 Kilometer langes Schutzgebiet inmitten des Hauptteils der Süd-Nord-Wassertransferkanäle;
2. Normales Schutzgebiet: Schutzgebiet außerhalb des Hauptteils der Süd-Nord-Wassertransferkanäle.

Die aufgeführten sehr strengen Grenzwerte bezüglich der Abwässer aus der Zellstoffherstellung und der Papierproduktion zeigen klar, dass mit den üblichen anaeroben und aeroben biologischen Behandlungsverfahren die Grenzwerte nur schwer erreicht werden können. Daher müssen die meisten Zellstoff- und Papierhersteller in China (besonders in der Shandong

Provinz) die vorhandenen Kläranlagen mit modernen Behandlungsverfahren auf den neuesten Stand bringen.

2.2.3.2 Abwasseranfall und Schmutzfracht

2.2.3.2.1 Allgemeines

Die statistischen Daten des Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China (MEP 2009) zeigen, dass im Jahr 2008 in China insgesamt 57,17 Mrd. m³ Abwasser angefallen sind. Davon sind 24,17 Mrd. m³ Industrieabwasser und sie besitzen somit einen Anteil von 42,3 % der gesamten Abwassermenge. Die Statistik zeigt, dass von 39 Industriebranchen die Papier- und Zellstoffindustrie, die Chemieindustrie, die Textilindustrie sowie die Energiewirtschaft die größten Schmutzfrachten erzeugen. Die Abwassermengen von diesen 4 Branchen betragen insgesamt 52,0 % des gesamten anfallenden Industrieabwassers. Die industriellen CSB-Frachten betragen in 2007 2,61 Mio. Tonnen und damit 66,3 % der gesamten industriellen CSB-Frachten. In Abbildung 2-27 sind die prozentualen Anteile des Abwasseranfalls und der CSB-Frachten der Industriebereiche schematisch dargestellt.

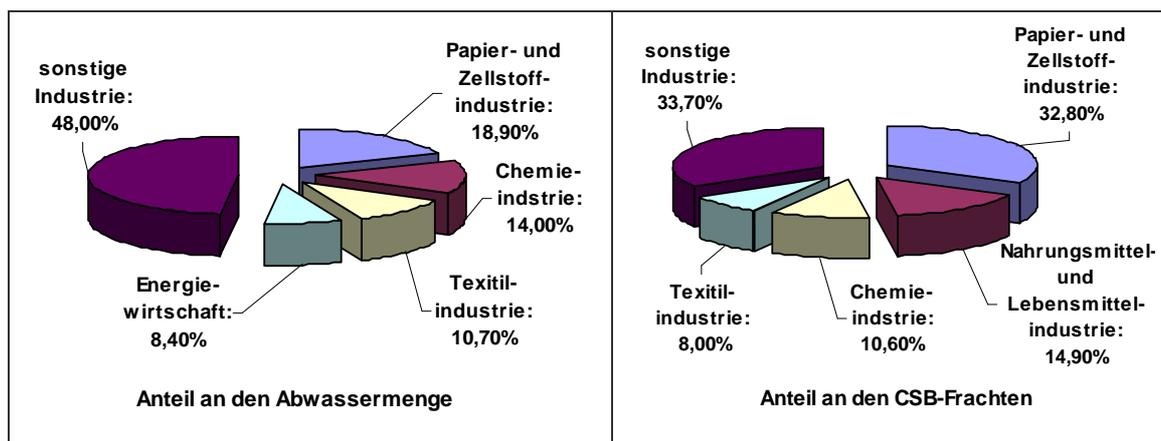


Abbildung 2-27: Abwassermengen und CSB-Frachten der wichtigsten Industriebranchen Chinas (MEP, 2008)

Im Jahr 2009 wurden 10,8 Mrd. m³ Wasser in der Papier- und Zellstoffindustrie (insgesamt 5.771 Unternehmen) eingesetzt. Dabei ist auch die Frischwassermenge mit 4,66 Mrd. m³ und die Wasserwiederverwendungsmenge mit 6,19 Mrd. m³ enthalten. Insgesamt flossen 2009 rund 3,93 Mrd. m³ Abwasser aus der Papier- und Zellstoffindustrie in die Vorfluter ab was somit einen prozentualen Anteil von 18,8 % des gesamten Industrieabwassers (20,9 Mrd. m³) ausmacht. Mit 1, Mio. Tonnen pro Jahr haben die CSB-Frachten des Industrieabwassers einen prozentualen Anteil von 28,9 % an der gesamten CSB-Fracht der Industrie (CPA 2011).

Im Zeitraum von 2000 bis 2009 wurde die spezifische Frischwassermenge in der Zellstoff- und Papierindustrie aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen und durch die weitere Verbesserung der Produktionsverfahren deutlich reduziert. In der folgenden Abbildung 2-28 ist die Veränderung der spezifischen Frischwassermenge in der Papierproduktion dargestellt.

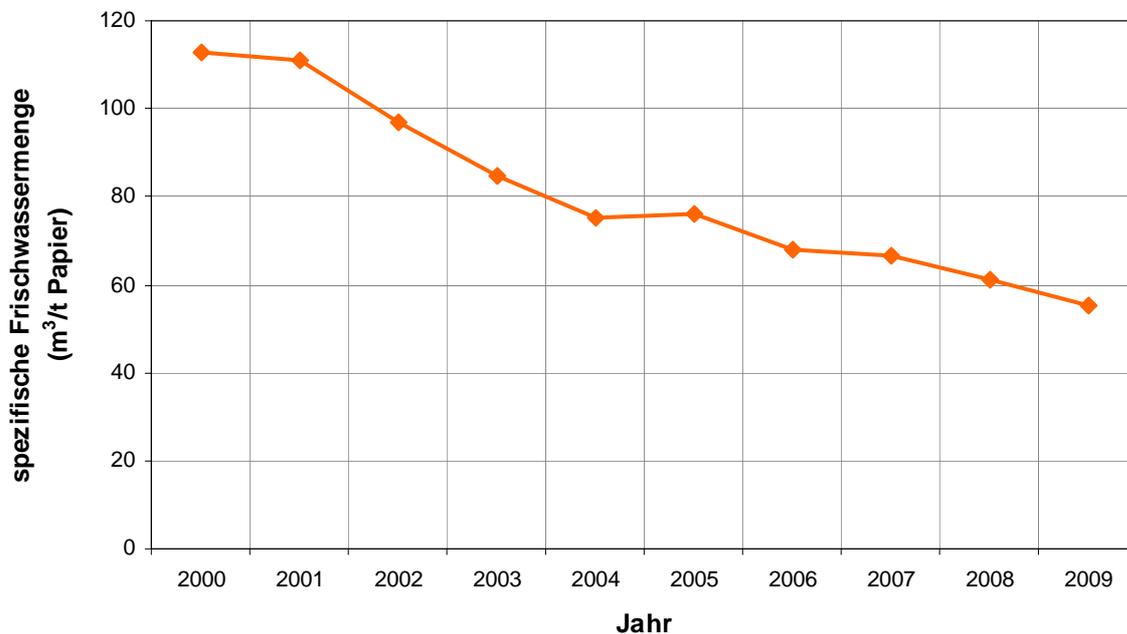


Abbildung 2-28: Entwicklung der mittleren spezifischen Frischwassermenge in der chinesischen Zellstoff- und Papierindustrie (CPA 2006, CPA 2009, CPA 2011, CPA 2010)

Abbildung 2-28 zeigt, dass die benötigte Frischwassermenge wegen der veralteten Produktionsverfahren zur Papierherstellung und der komplizierten Rohstoffzusammensetzung bei der Zellstoffherstellung nur sehr langsam reduziert werden. Von 2000 bis 2009 wurde die Frischwassermenge zur Papierproduktion in China von ca. $113 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier (2000) auf ca. $55 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier (2009) reduziert. Diese ist jedoch noch ca. 4-fach höher als die spezifische Frischwassermenge in Deutschland ($14,0 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier (Jahr 2000)).

Abwasseranfall und Schmutzfrachten bei der Zellstoff- und Papierherstellung werden stark von den Zellstoffproduktionsverfahren, den Rohstoffzusammensetzungen und den produzierten Papiersorten beeinflusst. Trotz gleicher Produktionsverfahren und Rohstoffzusammensetzungen können die Abwassermengen und Schmutzfrachten wegen den Produktionsbedingungen, dem Zellstoffgewinnungsgrad, den Bleichverfahren und den Abwasserbehandlungsverfahren große Unterschiede aufweisen. Um die Abwassermenge und Schmutzfrachten aus verschiedenen Produktionsverfahren (chemisch, mechanisch etc.) und Rohstoffzusammensetzungen vergleichen zu können, werden in den folgenden Abschnitten die spezifischen Abwassermengen und spezifischen Schmutzfrachten erläutert.

2.2.3.2.2 Spezifische Abwassermenge und Schmutzfrachten beim chemischen Aufschlussverfahren

Chemische Aufschlussverfahren zur Zellstoffherstellung können in alkalische und saure Verfahren unterteilt werden. Das alkalische Verfahren, das sich aus dem Sulfatverfahren und dem Sodaverfahren zusammensetzt, produziert einen Zellstoff mit langen Fasern.

Bei manchen Aufschlussverfahren werden den Rohstoffen Sulfitsalze zugegeben. Hierbei wird ebenso ein Zellstoff mit langen stabilen Fasern erzeugt. Aufgrund der verschiedenen eingesetzten Rohstoffe (Holz, holzfreie Pflanzen, usw.) zur Gewinnung von Rohzellstoff, ergeben sich Unterschiede in der Abwassermenge und der Schmutzfracht. Tabelle 2-6 zeigt für die unterschiedlichen Rohstoffe und Aufschlussverfahren die spezifischen Frachten (CSB, BSB₅) und spezifischen Abwassermengen.

Tabelle 2-6: Spezifische Abwassermenge und spezifische Frachten der Summenparameter CSB und BSB₅ aus der chemischen Zellstoffherstellung (MEP 2008)

Rohstoff		Aufschlussverfahren	spezif. Frachten kg/t Zellstoff		spezif. Abwassermenge m ³ /t Zellstoff
			CSB _{Cr}	BSB ₅	
Holzartiger Zellstoff	Nadelholz	Sulfatverfahren	30-75	10-30	45-100
		saures Verfahren	96-110	40-45	95-130
	Eukalyptus	Sulfatverfahren	35-80	12-25	30-94
	Pappel	Sulfatverfahren	60-75	15-23	60-94
holzfreier Zellstoff	Bambus	Sulfatverfahren	45-210 (1.270-1.428)*	12-65 (381-438)*	40-130 (110-140)*
	Zuckerrohr	Sulfatverfahren	140-319 (1.250-1.476)*	50-93 (512-590)*	120-180 (180-200)*
		Sodaverfahren	100-260 (1.070-1.330)*	30-76,7 (438,3-504)*	90-200 (130-180)*
	Schilf	Sodaverfahren	60-290 (980-1.850)*	20-83 (280-430)*	60-190 (120-365)*
		Sauerverfahren	275-302	82-90	120-140
	Reis- und Weizenstroh	Sodaverfahren	100-320 (1.300-1.550)*	30-92 (250-410)*	60-210 (110-250)*
		Ammuniumsulfidverfahren	299-425	83-114,2	80-230
		Sulfidverfahren	100-450	32-130	80-217
	Baumwolle	Sodaverfahren	180-300	50-85	110-180

Rohstoff	Aufschlussverfahren	spezif. Frachten kg/t Zellstoff		spezif. Abwassermenge m ³ /t Zellstoff
		CSB _{cr}	BSB ₅	
Hanf	Sodaverfahren	450-467	143-150	400-600

Anmerkung:

1. Daten aus dem Handbuch über die Koeffizienten der Schmutzstofferzeugung und -Emission der Industrie zur ersten staatlichen Verschmutzungsquellenbefragung (Chinesisch), Band 4 Kapitel 22: Zellstoff- und Papierherstellung (Erste Staatliche Verschmutzungsquellenuntersuchung Leading Group Office of State Council und Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China).
2. „*“ bedeutet ohne Lauge- oder Chemikalienrückgewinnungssystem in der Zellstoff- und Papierfabrik

Tabelle 2-6 zeigt, dass die Schmutzfrachten bei holzfreien Pflanzen höher sind als bei holzartigem Zellstoff. Dies zeigt sich auch bei der spezifischen Abwassermenge mit durchschnittlich etwa 150 m³/t Zellstoff. Bei holzhaltigem Rohstoff betrug die spezifische Abwassermenge durchschnittlich ca. 80 m³/t Zellstoff. In Papierfabriken ohne Lauge- oder Chemikalienrückgewinnungssystem sind die spezifischen Abwassermengen und die spezifischen Schmutzfrachten noch höher im Vergleich zu Anlagen mit Rückgewinnungsstufen.

Da bei holzfreien Rohstoffen eine höhere Schmutzbelastung anfällt als bei Holz, müssen Kläranlagen dementsprechend weitergehende Reinigungsverfahren implementieren, um die geforderten Grenzwerte zu erreichen.

2.2.3.2.3 Spezifische Abwassermenge und Schmutzfrachten beim mechanischen Verfahren

Beim mechanischen Verfahren wird meistens Nadelholz als Rohstoff zur Zellstoffherstellung verwendet. Die größten Verschmutzungen im Abwasser bestehen aus Ligninverbindungen, Polysacchariden und organischen Säuren. Mit mechanischen Verfahren erreicht man eine Zellstoffausbeute von ca. 90-96 %, weshalb die spezifische Abwassermenge niedriger ist als bei anderen Verfahren. Durch die hohe Temperatur beim TMP-Verfahrens (Thermo-Mechanical-Pulp-Verfahren) ist die Schmutzfracht, welche ins Abwasser abgeleitet wird, sehr hoch. Wegen der zusätzlichen Bleichstufe beim BTMP-Verfahren ergeben sich noch höhere Frachten. In Tabelle 2-7 werden die CSB- und BSB₅-Frachten sowie die spezifische Abwassermenge angegeben.

Tabelle 2-7: Spezifische Abwassermenge und spezifische Schmutzfracht der Summenparameter aus der mechanischen Zellstoffherstellung (MEP 2008)

Rohstoff	Aufschlussverfahren	Spezif. Frachten kg/t Zellstoff		Spezif. Abwassermenge m ³ /t Zellstoff
		CSB _{cr}	BSB ₅	
Nadelholz	TMP-Verfahren	52-68	19-25	13-21
	BTMP-Verfahren	80-110	19-58	15-25

2.2.3.2.4 Spezifische Abwassermenge und Schmutzfracht beim Halbzellstoff-Aufschlussverfahren (Hoch - Ausbeute - Zellstoffverfahren)

Zur Halbzellstoffherstellung werden im Wesentlichen Nadelbäume und Laubbäume (Eukalyptus, Pappel) verwendet. Der größte Teil der Abwasserverschmutzung ist auf Lignine, Polysaccharide und organische Säuren zurückzuführen. Die spezifische Abwassermenge und die Schmutzfracht werden stark von den Zellstoffherstellungsverfahren sowie der Menge und Sorten der Chemikalien beeinflusst. Normalerweise ist die spezifische Schmutzfracht mit den semichemischen Herstellungsverfahren aus Laubbäumen relativ höher als aus Nadelbäumen (Siehe Tabelle 2-8). Bei diesem Verfahren liegt die Zellstoffgewinnung bei ca. 80-90 %; gleichzeitig ist die spezifische Abwassermenge niedriger als bei chemischen Verfahren.

Für die wichtigsten Rohstoffe und Produktionsverfahren können die in Tabelle 2-8 angegebenen typischen spezifischen Abwassermengen und spezifischen Schmutzfrachten angesetzt werden.

Tabelle 2-8: Spezifische Abwassermenge und spezifische Frachten aus der Halbzellstoffherstellung (MEP 2008)

Rohstoff	Produktionsverfahren	spezif. Frachten kg/t Zellstoff		spezif. Abwassermenge m ³ /t Zellstoff	
		CSB _{Cr}	BSB ₅		
mechanisch-chemische Verfahren	Nadelholz	CTMP-Verfahren	88-145	30-50	16-35
		SCMP-Verfahren	120-160	50-65	18-22
	Laubholz	BCTMP-Verfahren	90-160	30-50	14-34
		APMP-Verfahren	120-180	36-60	18-40
	Holz	Sulfat-Halbzellstoffverfahren	50-55	14-16	25-35

In Tabelle 2-8 wird gezeigt, dass die typischen spezifischen Abwassermengen und spezifischen Schmutzfrachten beim Halbzellstoffverfahren mit Nadelholz ca. 88-160 kg CSB/t Zell-

stoff und 16-35 m³/t Zellstoff, mit Laubholz ca. 90-180 kg CSB/t Zellstoff und 14-40 m³/t Zellstoff erreichen können.

2.2.3.2.5 Spezifische Abwassermengen und Schmutzfrachten aus der Papierproduktion mit Altpapier als Rohstoff

Mittlerweile ist Altpapier ein wesentlicher Rohstoff zur Zellstoff- und Papierherstellung geworden. Im Jahr 2008 verwendete man in China 44,4 Mio. Tonnen Altpapier, was einen Gesamtanteil von 60 % des Zellstoffverbrauchs ausmacht. Die Schmutzfracht aus der Zellstoffherstellung mit Altpapier resultiert aus den Rohstoffen und den Hilfsmitteln. Das Abwasser aus der Altpapierzellstoffherstellung enthält hohe TS-Gehalte und CSB-Konzentrationen. Da der Großteil der CSB-Konzentration unlöslich ist, kann der CSB_{cr} durch Absetzverfahren zu großen Teilen reduziert werden. Die spezifische Abwassermenge und Schmutzfracht ist bei der Zellstoffherstellung mit Deinking deutlich höher (3-5fach) als ohne (Wu 2001).

Für die wichtigsten Sortenbereiche können die in Tabelle 2-9 angegebenen typischen spezifischen Abwassermengen und Schmutzfrachten angesetzt werden.

Tabelle 2-9: Spezifische Abwassermenge und spezifische Frachten aus der Zellstoffherstellung mit Altpapier als Rohstoff (MEP 2008)

Rohstoff	Produktionsverfahren	spezif. Frachten kg/t Zellstoff		spezif. Abwassermenge m ³ /t Zellstoff
		CSB _{Cr}	BSB ₅	
Büroaltpapier	Deinking	30-90	9-30	20-105
alte Zeitungen	Deinking	15-95	5,9-28	11-165
Büroaltpapier	ohne Deinking	25-70	8-23	10-40
alte Zeitungen	ohne Deinking	10,5-50	3,6-14	10,2-45
Altpappe	ohne Deinking	20-45	8-19,7	10-65

Es konnte in Tabelle 2-9 gezeigt werden, dass es große Unterschiede in der spezifischen Abwassermenge aus der Zellstoffherstellung mit oder ohne Deinking beim Einsatz von Altpapier gibt. Die spezifische Abwassermenge aus der Zellstoffherstellung mit Deinking beträgt ca. 11-165 m³/t Zellstoff und ohne Deinking ca. 10-65 m³/t Zellstoff.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die spez. Abwassermenge (ca. 100-600 m³ Abwasser/t Zellstoff), genau wie die CSB- (ca. 300-467 kg CSB/t Zellstoff) und BSB₅-Frachten (ca.83-150 kg BSB₅/t Zellstoff), ihren höchsten Wert beim chemischen Aufschlussverfahren mit Hanf und Stroh als Rohstoff mit Laugerückgewinnung erzielt. Ohne Laugerückgewinnung ergeben sich noch höhere Werte.

2.2.3.2.6 Spezifische Abwassermengen und Schmutzfrachten aus der Papierproduktion

Die spezifische Abwassermengen und Schmutzfracht aus der Papierproduktion sind viel niedriger als aus der Zellstoffherstellung. Für die wichtigsten Sortenbereiche können die in Tabelle 2-10 angegebenen typischen spezifischen Abwassermengen und Schmutzfrachten angenommen werden.

Tabelle: 2-10: Spezifische Abwassermenge und spezifische Fracht aus der Papierproduktion (MEP 2008)

Endprodukt	Rohstoff zur Papierproduktion	spezif. Frachten kg/t Papier		spezif. Abwassermenge m ³ /t Papier
		CSB _{Cr}	BSB ₅	
Zeitungen	Holzstoff und Altpapier	10-47	3-13	13-55
Druck- und Verpackungspapier	Zellstoff	11-66	4-22	18-100
Toilettenpapier	Zellstoff und Altpapier	7-86	2-30	26-130
Pappe	Holzstoff, Zellstoff und Halbzellstoff	10-70	4-28	13-78

Tabelle 2-10 zeigt, dass es große Unterschiede bei der spezifischen Abwassermenge bei der Herstellung verschiedener Papiersorten gibt. Die spezifische Abwassermenge bei der Produktion von Zeitungspapier und Pappe beträgt ca. 13-78 m³/t Papier, aus Toilettenpapier, Druck- und Verpackungspapier beträgt sie ca. 18-130 m³/t Papier. Es gibt keine großen Unterschiede der spezifischen Schmutzfracht bei der Herstellung verschiedener Papiersorten.

2.2.3.3 Laugerückgewinnung bei der Zellstoffherstellung

Nach dem Kochen der chemischen Aufschlusslösung werden ca. 50-80 % Rohzellstoff zur Zellstoffherstellung gewonnen; die restlichen ca. 20 % bis 50 % der Substanz werden in der Aufschlusslösung gelöst. Die gebrauchte Aufschlusslösung beim alkalischen Verfahren (Soda- oder Sulfatverfahren) ist schwarz gefärbt und wird als „Schwarzlauge“ bezeichnet. Die Aufschlusslösung aus dem sauren Verfahren ist rot, weshalb sie als „rote Säure“ bezeichnet wird. In Europa und Amerika wird die Schwarzlauge mit Hilfe von Laugerückgewinnungsanlagen wiederverwendet. Dieses Verfahren wird üblicherweise bei der Holzzellstoffherstellung angewendet. Zur Schwarzlaugerückgewinnung bei holzfreien Zellstoffen wird eine Mindestgröße von 17.000 t Zellstoff/a empfohlen, da sich die Schwarzlaugerückgewinnungsanlage aus wirtschaftlicher Sicht sonst nicht lohnt (Lu et al. 2005).

Die Zusammensetzung der benutzten Aufschlusslösung hängt nicht nur von den Produktionsverfahren sondern auch von den verschiedenen Rohstoffen ab. Die hauptsächlichen Bestandteile der Schwarzlauge sind Lignin, Hemicellulose, organische Verbindungen wie Polysaccharid sowie anorganische Verbindungen wie Silikat. In Summe setzt sich die Schwarzlauge aus 69 % organischen und 31 % anorganischen Substanzen zusammen. Die CSB-Konzentration der Schwarzlauge liegt bei ca. 18.000-20.000 mg/L und der pH-Wert bei 11,5 bis 12,3. Die CSB-Fracht aus der Schwarzlauge beträgt ca. 70 % der gesamten CSB-Fracht der gesamten Papierindustrie (Lu et al. 2005).

Im Jahr 2005 waren in China 108 Laugerückgewinnungsanlagen in Betrieb. Insgesamt wurden 1,57 Mio. Tonnen Lauge gereinigt. Im Vergleich zum Vorjahr wurde die Kapazität um 330.000 Tonnen gesteigert. 27 Zellstoffhersteller, die mit Holz als Rohstoff arbeiten, gewannen rund 887.700 Tonnen Lauge wieder. 81 Zellstoffhersteller, die Stroh, Schilf oder Gras als Rohstoff einsetzen, gewannen insgesamt 688.200 Tonnen Lauge zurück (CPA 2006).

Der Schwarzlaugeabtrennungsgrad beeinflusst die Schmutzfracht des Mittelstufenwassers, da die restliche Schwarzlauge direkt in das betriebliche Kanalsystem abläuft und sich mit dem anderen Abwasser vermischt. Weiterhin wird der Schwarzlaugeabtrennungs- und Laugerückgewinnungsgrad von den Zellstoffproduktionsverfahren und der Zusammensetzungen der Rohstoffe beeinflusst.

Die Unterschiede des Schwarzlaugeabtrennungsgrades und des Laugerückgewinnungsgrades sind durch die angewendeten verschiedenen chemischen Verfahren und den Einsatz von Holz, holzfreien Pflanzen und Altpapier als Rohstoff zur Gewinnung von Rohzellstoff gekennzeichnet. Die wichtigsten Daten hinsichtlich der Schwarzlaugeabtrennung und des Laugerückgewinnungsgrades bei den verschiedenen Zellstoffherstellungsverfahren und der Rohstoffzusammensetzung sind in Tabelle 2-11 angegeben.

Tabelle 2-11: Schwarzlaugeabtrennungsgrad und Laugerückgewinnungsgrad bei verschiedenen chemischen Zellstoffherstellungsverfahren und Rohstoffzusammensetzungen (CPA 2009)

chemischer Aufschlussverfahren	Rohstoff	Produktions-verfahren	Schwarzlauge-abtrennungsgrad (%)	Laugerück-gewinnungsgrad (%)
	Holz	Sulfat- oder Sodaverfahren	98-99	95-98
	Reis- und Weizenstroh	Sulfat- oder Sodaverfahren	80-90	70-80
	Schilf	Sulfat- oder Sodaverfahren	88-96	85-92
	Zuckerrohr	Sulfat- oder Sodaverfahren	80-92	75-85
	Bambus	Sulfat- oder Sodaverfahren	95-98	85-96

Durch die Laugerückgewinnung wird die Schmutzfracht des Papierabwassers stark reduziert. Der Schwarzlaugeabtrennungsgrad erreicht beim Einsatz von Holz als Rohstoff zur Zellstoffherstellung 98 % bis 99 %, was bedeutet, dass nur 1 % bis 2 % an Schwarzlauge direkt ins Abwasser abfließt. Bei der Verwendung von holzfreien Pflanzen als Rohstoff zur Zellstoffherstellung beträgt der Schwarzlaugeabtrennungsgrad nur 80 % bis 90 %. Die restlichen 10 % bis 20 % Schwarzlauge werden direkt ins Abwasser eingeleitet. Die Zellstoffhersteller, die Stroh (holzfreie Pflanzen) als Rohstoff einsetzen, haben eine höhere Schmutzfrachtbelastung, was für die nachgeschaltete Abwasserbehandlungsanlage eine stärkere Belastung darstellt.

2.2.3.4 Stand der Abwasserbehandlung in der Papier- und Zellstoffindustrie Chinas

2.2.3.4.1 Allgemeines

In China ist der Waldanteil pro Einwohner wesentlich niedriger als in anderen Ländern. Aus diesem Grund wird in China Stroh, Schilf, Gras und Bambus anstelle von Holz zur Gewinnung von Rohzellstoff verwendet. Wegen der unzulänglichen Rohstoffzusammensetzung und der rückständigen Produktionsverfahren zur Zellstoff- und Papierherstellung ist Papierabwasser aus der Zellstoff- und Papierindustrie schwierig zu reinigen. Im Gegensatz zu deutschen Verhältnissen besitzt das chinesische Papierabwasser besondere Eigenschaften (Jin & Li 2005):

- ❖ hohe Schmutzfracht, besonders das Abwasser aus der Zellstoffherstellung, das viele aus dem Rohstoff im Abwasser gelöste Verbindungen und bei der Zellstoffherstellung verwendete chemische Hilfsmittel enthält. Teilweise liegen die BSB₅-Konzentration bei ca. 10.000 mg/L;
- ❖ hohe Konzentration an biologisch schwer abbaubaren organischen Verbindungen, z. B. Lignin, Cellulose, Hemicellulose. Oft liegen die BSB₅-Konzentrationen des Abwassers aus der Kläranlage der Papierfabrik niedriger als 10 mg/L. Die CSB-Konzentration sind höher als 200 mg/L;
- ❖ komplizierte Zusammensetzung des Papierabwassers; aus dem Rohstoff gelöste Verbindungen enthalten viele schwer biologisch behandelbare Stoffe wie Sulfid, Druckfarben und Fällungsmittel;
- ❖ starke Schwankungen der Abwassermenge und Schmutzbelastung, besonders bei mehreren Produktionsstraßen zur Zellstoff- und Papierherstellung.

Zurzeit werden in China, wie auch auf der ganzen Welt, physikalische, chemische, biologische oder kombinierte Verfahren zur Papierabwasserbehandlung eingesetzt. Das Mittelstufenabwasser wird in China normalerweise mit der physikalisch-chemischen Vorbehandlungsstufe und einer anschließenden biologischen Stufe behandelt.

In der Regel wird eine physikalische oder chemisch-physikalische Vorbehandlungsstufe vor

die biologischen Behandlungsverfahren geschaltet. Nur bei sehr gering konzentrierten Abwässern wird eine einstufige biologische Behandlungsstufe zur Papierabwasserbehandlung eingesetzt.

Nachfolgend werden die üblichen Prozessschritte bei der Abwasserbehandlung kurz beschrieben:

❖ Vorbehandlung (Rechen und Vorklärung)

Üblich ist eine Rechenanlage gefolgt von einer Vorklärung (Sedimentation).

❖ Fällungsverfahren

Bei Fällung/Flockungsprozessen werden die ungelösten oder kolloidal gelösten Stoffe und Schwebestoffe im Abwasser mit Hilfe von Fällungsmitteln, Flockungsmitteln oder Flockungshilfsmitteln abgesetzt. Die Wirkung der Fällung/Flockung zur Abwasserbehandlung bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier hängt stark von der Dosiermenge und der Dosiermethode der Flockungs- und -hilfsmittel sowie der Abwasserzusammensetzung (pH-Wert, Wassertemperatur usw.) ab. Die Fällmittel sind normalerweise organisch oder anorganisch. Als anorganische Fällmittel werden hauptsächlich Eisen- und Aluminiumsalze und als organische Fällmittel meistens Polyacrylamide benutzt.

❖ Flotationverfahren

Das Flotationverfahren ist ein typisches Verfahren zur Abwasserbehandlung bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier. Mit dem Flotationsverfahren werden die im Abwasser suspendierten oder dispergierten Fasern und Schwebestoffe durch Anlagerung von sehr feinen Gasblasen an die Oberfläche transportiert und dort entfernt. In den letzten Jahren wurden hochwirksame Flotationsanlagen zur Abwasserbehandlung in China erfolgreich eingesetzt.

❖ Biochemische Verfahren

In den meisten Fällen wird ein einstufiges oder mehrstufiges biologisches Verfahren oder eine Verfahrenskombination zur Papierabwasserbehandlung eingesetzt, die aus einer (abhängig von den Abwasserzusammensetzung und -eigenschaften zu wählenden) anaeroben oder aeroben Behandlungsstufe bestehen. Die häufigen biologischen Verfahren zur Papierabwasserbehandlung in China sind:

• Anaerobe Behandlungsverfahren

Bei den anaeroben Behandlungsverfahren werden die organischen Stoffe durch die acetogenen und methanogenen Bakterien zu Methan und Kohlendioxid umgewandelt. Zurzeit gibt es drei Behandlungsverfahren in der Papierindustrie, die vorrangig eingesetzt werden: UASB-Reaktoren, IC-Reaktoren (Internal Circulation Reactor) und EGSB-Reaktoren (Expanded granular sludge blanket Reactor). Der CSB-Wirkungsgrad der verschiedenen anaeroben Verfahren hängt von der Zusammensetzung und den Schmutzfrachten des Abwassers ab. Bei der chemischen Zellstoffherstellung mit Stroh als Rohstoff konnten nur 30 % -

40 % erreicht werden; bei der chemisch-mechanischen Zellstoffherstellung mit Pappeln beträgt der CSB-Wirkungsgrad ca. 60 % - 70 %; bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier beträgt der Wirkungsgrad ca. 50 % - 70 % (Chen 2006).

- **Aerobe Behandlungsverfahren**

Bei den aeroben Behandlungsverfahren werden organische Stoffe mit Hilfe von Bakterien abgebaut. Die aeroben Verfahren können in suspendierte und sessile Behandlungsverfahren unterteilt werden. Suspendierte Verfahren sind z.B. das Belebungsverfahren und belüftete Teiche, während Tropfkörper, Scheibentauchkörper, Schwebbett-Reaktor, Biofilter, Belebung mit Biomasse-Träger als sessile Verfahren bezeichnet werden.

In den nachfolgenden Abschnitten werden übliche Abwasserbehandlungsverfahren, unterteilt in verschiedene Aufschlussverfahren, diskutiert.

2.2.3.4.2 Stand der Abwasserbehandlung beim chemischen Aufschlussverfahren

In China wird das Mittelstufenabwasser mit dem Abwasser der Wasch-, Sortier- und Bleichprozesse vermischt. Die Zusammensetzungen des Abwassers aus den Wasch- und Sortierprozessen ist ähnlich der Schwarzlaug, jedoch mit einer deutlich niedrigeren Schmutzkonzentration. Das Abwasser aus den Bleichprozessen enthält giftige organische Verbindungen, z.B. Ligninchlorid und mehr als 300 Verbindungen, inklusive 200 Chloridverbindungen. Die Verbindungen sind biologisch nur schwer abbaubar (Chen *et al.* 2005).

Üblicherweise wird das Mittelstufenabwasser bei der chemischen Zellstoffherstellung in China mehrstufig behandelt. Die Vorbehandlungsstufe ist ein physikalisch-chemisches Verfahren; anschließend folgt ein biologisches Verfahren (aerob, anaerob oder eine Kombination). In Abbildung 2-29 ist das typische Abwasserbehandlungsverfahren bei der chemischen Zellstoffherstellung schematisch dargestellt (Lin 2004, Chen *et al.* 2005, CPA 2009).

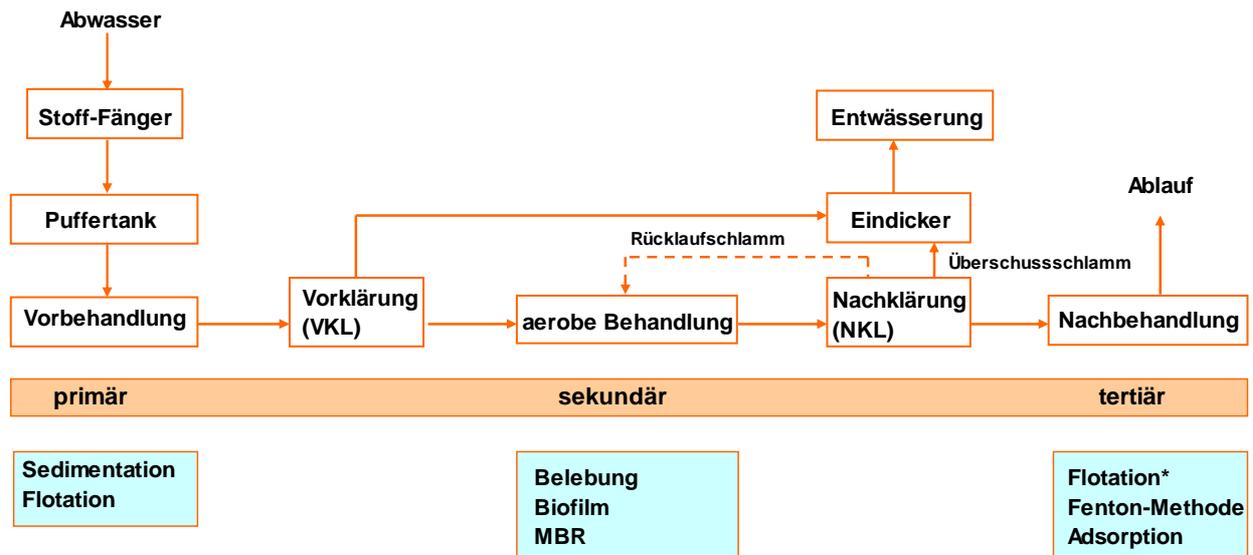


Abbildung 2-29: Typisches Abwasserbehandlungsverfahren in China bei der chemischen Zellstoffherstellung (* Flotation zur weitergehenden Feststoffabtrennung; siehe Abbildung 3-7)

Fallbeispiele:

Die Xinxiang Xinya Paper Group Co., Ltd. in der Henan Provinz verwendet Stroh als Rohstoff zur chemischen Zellstoff- und Papierherstellung. In der Fabrik wird eine Verfahrenskombination aus Faserfänger, Vorklämung, Vorversäuerung, Carrousel-Umlaufbecken und Nachklärung zur Abwasserbehandlung verwendet. Die Abwassermenge beträgt 25.000 m³/d, während die CSB-, BSB₅- und SS-Zulaufkonzentration 2.180 mg/L, 473 mg/L und 1.910 mg/L betragen. Die entsprechenden Ablaufkonzentrationen betragen 240 mg/L, 69 mg/L und 95 mg/L (Liu 2004).

Auch die Wuzhi Xihuafeng Paper Co., Ltd. in der Henan-Provinz verwendet Stroh als Rohstoff zur chemischen Zellstoff- und Papierherstellung. In der Fabrik wird eine Verfahrenskombination Faserfänger, Vorklämung, Carrousel-Umlaufbecken und Nachklärung zur Abwasserbehandlung verwendet. Die Abwassermenge beträgt 22.000 m³/d, während die CSB-, BSB₅- und SS-Zulaufkonzentration 2.200 mg/L, 580 mg/L und 1.200 mg/L betragen. Die entsprechenden Ablaufkonzentrationen sind 253 mg/L, 58 mg/L und 60 mg/L (Su *et al.* 2007).

Die Xinsheng Paper Co., Ltd. in der Jilin Provinz verwendet Schilf als Rohstoff zur chemischen Zellstoff- und Papierherstellung. In der Fabrik wird eine Verfahrenskombination Faserfänger, Vorklämung, Belebungsbecken, Nachklärung und Fällungsstufe zur Abwasserbehandlung angewendet. Die Abwassermenge beträgt 24.000 m³/d und die CSB-, BSB₅- und SS-Zulaufkonzentration 1.200-1.480 mg/L, 400-500 mg/L und 800-1.310 mg/L. Die CSB-, BSB₅- und SS-Ablaufkonzentration nach der Nachklärung betragen 245 mg/L, 49 mg/L und 70 mg/L. Hinter der Fällungsstufe werden die Konzentrationen auf 140 mg/L, 28 mg/L und 45 mg/L reduziert (Zhang & Pan 2010).

In China wurden mehr als 30 Kläranlagen nach den vorstehend beschriebenen Behandlungsverfahren gebaut. In Tabelle 2-12 sind die charakteristischen Daten für einige Anlage dargestellt (Lin 2004). Angaben zur gewählten Verfahrenstechnik und zu den Auslegungs- und Betriebsparametern sind nicht verfügbar.

Tabelle 2-12: Auswahl von Kläranlagen bei der chemischen Zellstoffherstellern in China (Lin 2004)

Hersteller		Fujian Qinshan	Jilin	Jinhe	Huatai	Chenming	Yinge	Wuhan Chenming
Aufschlussverfahren (Rohstoff)		Sulfat (Kiefer)	Sulfat (Lärche)	Sulfat (Schilf)	Soda (Stroh)	Soda (Stroh)	Soda (Stroh)	Soda (Stroh, Schilf)
Produktionskapazität (t/Jahr)		70.000	65.000	40.000	27.000	39.000	24.000	110.000
Abwassermenge (m ³ /Tag)		55.000	50.000	36.000	36.000	40.000	25.000	50.000
Abwasserbehandlungsverfahren		Belebung	Belebung	Belebung	Belebung	Belebung	Umlaufbecken	Belebung
Zulauf (mg/L)	CSB	450-750	690	1.020	1.650	1.500-2.000	1.600	1.700
	BSB ₅	250-280	188	374	650	400-600	550	250
Ablauf (mg/L)	CSB	360-380	395	-	-	400	< 300	300
	BSB ₅	60-100	76	-	-	54	< 100	45-60
Wirkungsgrad (%)	CSB	45	42,8	-	-	77	81	82
	BSB ₅	72-86	>60	>80	-	89	82	82

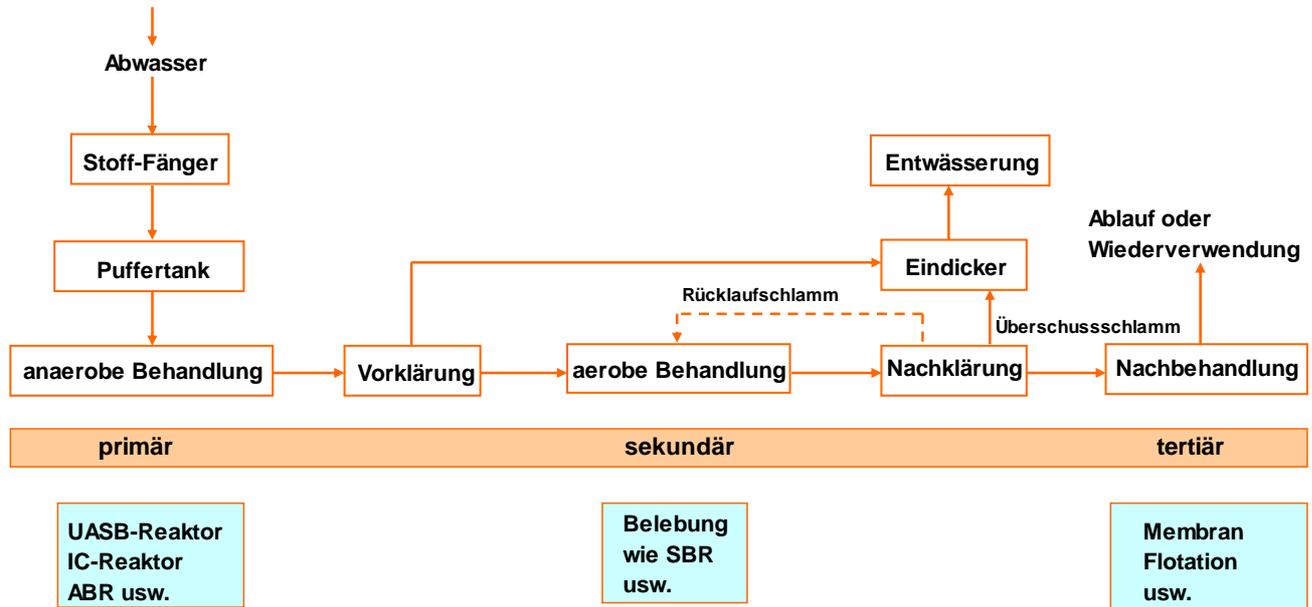
Anmerkung:

1. der Zellstoffhersteller Fujian Qingshan produziert Zellstoff ohne Bleiche; die restlichen Zellstoffhersteller produzierten Zellstoff mit Bleiche.
2. die Kläranlagen sind mit einer mechanisch-chemischen und einer biologischen Behandlungsstufe (aerobe biologische Behandlungsverfahren) konzipiert.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der chemischen Zellstoffherstellung die heute geltenden Grenzwerte [GB3544-2008] nicht eingehalten werden können.

2.2.3.4.3 Stand der Abwasserbehandlung bei der Halbzellstoffherstellung (Hoch-Ausbeute Zellstoff)

Üblicherweise wird Mittelstufenabwasser bei der Halbzellstoffherstellung in China nach dem folgenden Kombinationsverfahren behandelt (in Abbildung 2-30 (CPA 2009)).



Anmerkung: ABR = Anaerobic Baffled Reactor

Abbildung 2-30: Typisches Abwasserbehandlungsverfahren in China bei der Halbzellstoffherstellung

Da Lauge- oder Chemikalienrückgewinnungssysteme bei der Halbzellstoffherstellung häufig angewendet werden, ergeben sich niedrige Schmutzfrachten mit hohen Konzentrationen im Abwasser, was bedeutet, dass das Abwasser nicht sehr weitgehend behandelt werden kann. Normalerweise wird das Abwasser mit anaeroben-aeroben Verfahren behandelt.

Beispielsweise werden mit dem Kombinationsverfahren (UASB-SBR) die CSB-Konzentrationen des Abwassers bei der APMP-Zellstoffherstellung um ca. 83 % reduziert. Beim kombinierten Verfahren (UASB-Umlaufbecken-mechanische Nachbehandlungsstufe) können die CSB-Konzentration des Abwassers bei der APMP-Zellstoffherstellung mit einem Reinigungsgrad von ca. 98 % behandelt werden (CPA 2009).

2.2.3.4.4 Stand der Abwasserbehandlung bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier als Rohstoff

Üblicherweise wird Abwasser in Anlagen mit Altpapier als Rohstoff wiederverwendet oder wird nach Erreichen des Emissionsstandards abgeleitet. Das Abwasser enthält hohe Feststoff-Frachten. Bei der Zellstoffherstellung ohne Deinkingprozess enthält das Abwasser relativ niedrige BSB₅- und CSB-Schmutzfrachten, welche allein mit mechanischen Verfahren reduziert werden können.

Im Vergleich der Abwasserzusammensetzung zwischen Papierfabriken mit dem Rohstoff Holz, Stroh etc. und Altpapier ist zu erkennen, dass die Schmutzfrachten bei der Verwendung von Altpapier viel niedriger sind. Die Schmutzfrachten werden um 85 % reduziert (Guo 2000). Die BSB₅/CSB-Verhältnisse des Abwassers werden bei der Zellstoffherstellung ohne Deinking kleiner als 0,3 und mit der Verwendung von Deinking größer als 0,4 angegeben. Nach der physikalisch-chemischen Behandlung steigt das BSB₅/CSB-Verhältnis auf 0,4-0,7 an, weshalb dem physikalisch-chemischen Verfahren im Normalfall ein biologisches Verfahren nachgeschaltet werden kann. Die folgenden Abwasserbehandlungsverfahren sind üblich bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier.

Üblicherweise wird für Mittelstufenabwasser bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier ein physikalisch-chemisches Verfahren als Vorbehandlungsstufe gewählt. Ein biologisches Verfahren (oder ein kombiniertes biologisches Verfahren) wird nachgeschaltet.

In Abbildung 2-31 ist ein typisches Abwasserbehandlungsverfahren in China bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier schematisch dargestellt (Shi *et al.* 2001, CPA 2009).

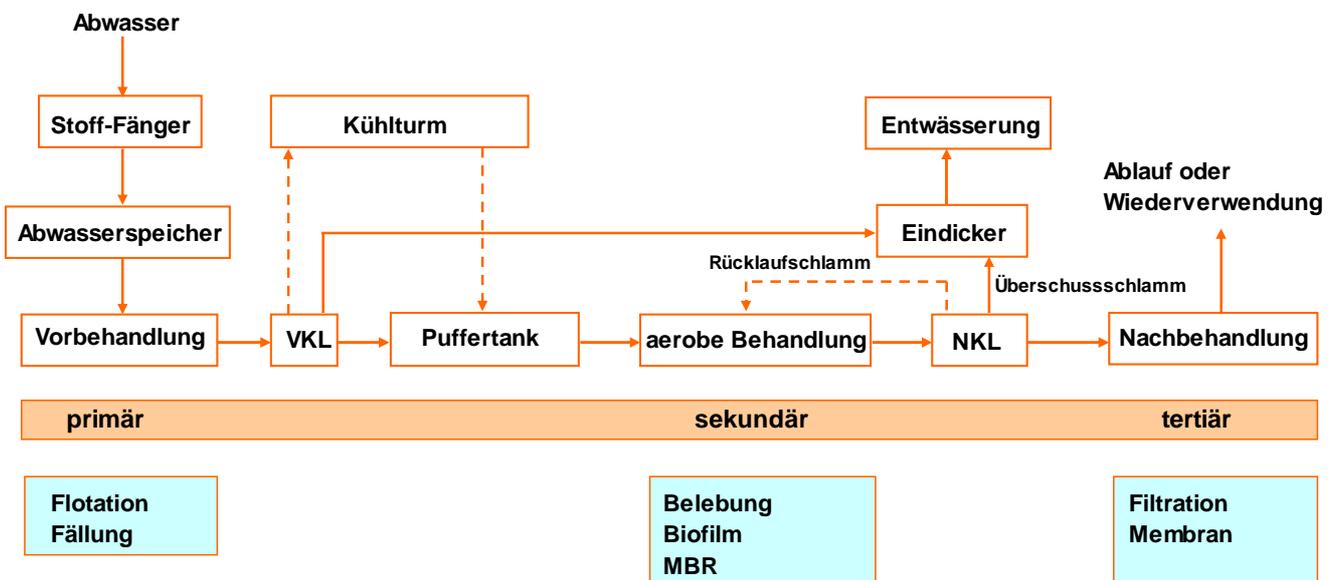


Abbildung 2-31: Typisches Abwasserbehandlungsverfahren in China bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier

Fallbeispiele:

Zurzeit werden viele Kläranlagen nach den vorstehenden Behandlungsverfahren zur Zellstoffherstellung mit Altpapier als Rohstoff gebaut. In Tabelle 2-13 sind beispielhaft die Reinigungsleistungen von Kläranlagen zur Zellstoffherstellung mit Altpapier dargestellt (Shi et al. 2001).

Tabelle 2-13: Kläranlagen mit Altpapier als Rohstoff in China (Shi et al. 2001)

Stadt/Hersteller	Produktionskapazität (t/Jahr)	Abwassermenge (m ³ /Tag)	Zulaufkonzentration (CSB, mg/L)	Ablaufkonzentration (CSB, mg/L)
Suzhou Zixing	-	9.000	2.000	58
Ningbo Zhonghua	450.000	46.000	2.600	73
Shanghai Fanya	120.000	16.000	5.500	80
Guangzhou Weidagao	100.000	10.000	1.400	110
Wuxi Longda	160.000	13.000	2.800	130

Kläranlagen bei der Zellstoffherstellung mit Altpapier können die gesetzlichen Vorgaben [GB3544-2008] hinsichtlich CSB-, BSB₅- und SS-Ablaufkonzentrationen nur teilweise einhalten.

2.2.3.5 Stand der Wasserkreislaufführung in der Papier- und Zellstoffindustrie Chinas

2.2.3.5.1 Allgemeines

Nach einer langen Entwicklungsphase in der Zellstoff- und Papierherstellung wurden die Wasserkreisläufe geschlossen und Vermeidungsmaßnahmen optimiert. Im Jahr 2009 wurden von den insgesamt 5.771 Zellstoff- und Papierherstellern 10,84 Mio. m³ Wasser zur Zellstoff- und Papierherstellung verwendet. Hierbei wurden 4,66 Mio. m³ Frischwasser verbraucht, was einen prozentualen Anteil von 8,79 % des Frischwasserverbrauchs der gesamten chemischen Industrie ausmacht. Insgesamt 6,19 Mrd. m³ Wasser der Papierindustrie wird wiederverwendet, was einen Wiederverwendungsgrad von 57,0 % entspricht (CPA 2011) (s. Abbildung 2-32).

Während der Stoffaufbereitung, Zellstoffwäsche, Sortieren, Bleichen und der Papierbildung wird Wasser als Transport- und Lösungsmittel verwendet. Das Papierabwasser wird in jedem Produktionsprozess erzeugt und abgeleitet. Um den Wasserverbrauch zu minimieren, wird das Abwasser wiederverwendet. Wegen der komplizierten und veralteten Zellstoffproduktions- und Bleichverfahren ist die Schließung der Wasserkreisläufe nur sehr schwer erreichbar.

In Abbildung 2-32 ist die Wasserwiederverwendungssituation der Papierindustrie in China dargestellt.

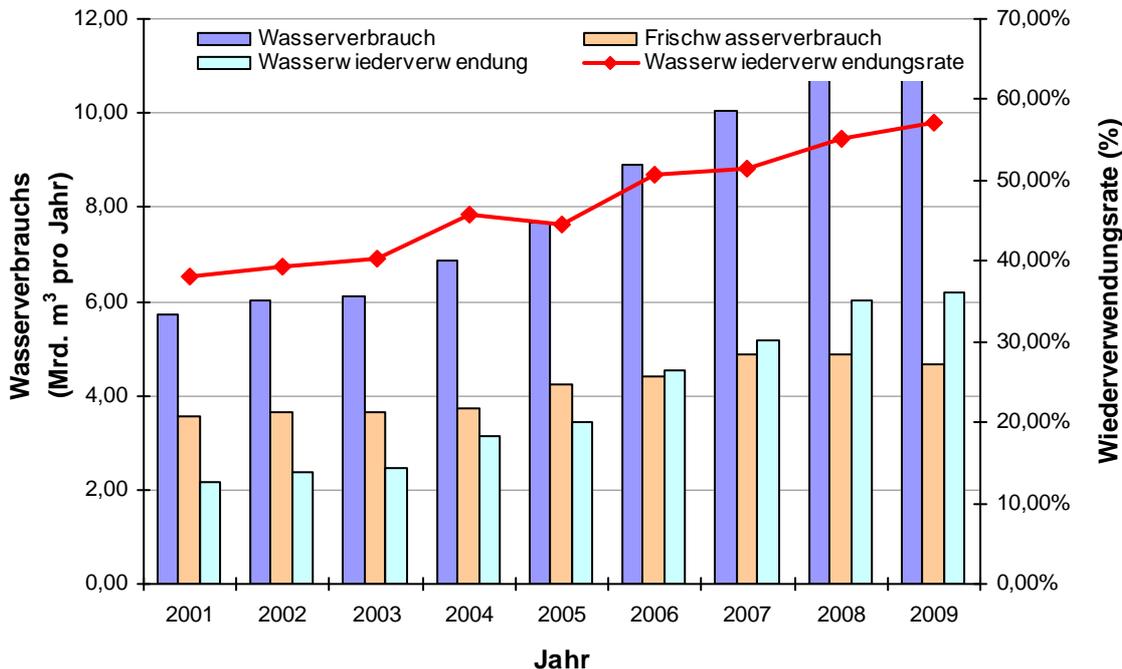


Abbildung 2-32: Wasserwiederverwendungsrate der Papierindustrie in China (Quelle: CPA)

2.2.3.5.2 Wiederverwendung des Mittelstufenabwassers aus der Zellstoffherstellung

Mittelstufenabwasser ist eine Mischung aus Abwasser, welches bei der Zellstoffherstellung anfällt, und Weißwasser. Es gibt zwei Arten des Mittelstufenabwassers. Zum einen das Abwasser, das bei den Sulfit- oder Sulfatverfahren durch Eindampfen der Brückencondensate entsteht und zum anderen das Abwasser des Bleichprozesses.

Die Condensate werden meistens beim Kochen der Rohstoffe und Eindampfen der gebrauchten Aufschlusslösungen erzeugt. Die hauptsächlichen Verschmutzer sind die verschiedenen flüchtigen Verbindungen wie Methanol, Furfural und Sulfide. Die dünnen Condensate mit niedriger Schmutzfracht können direkt im Rohzellstoffwasch- oder Kaustifizierungsprozess bei der Laugenrückgewinnung wiederverwendet werden.

Sehr oft wurde Rohzellstoff mit Chlor gebleicht, da Chlor ein kostengünstiges und wirksames Oxidationsmittel ist. Dieses Verfahren führte zu einer hohen Belastung (teilweise toxische Verbindungen), weshalb nach Chemikalien oder anderen Methoden gesucht wurde, um Chlor zu ersetzen. Der vollständige Ersatz von Chlor und Chlorverbindungen wurde durch Sauerstoff und/oder Wasserstoffperoxid erreicht (TCF-Zellstoff, totally chlorine free). Durch Chlordioxid mit ergänzenden chlorfreien Bleichstufen (ECF-Zellstoff, elemental chlorine free) konnten die kritischen Emissionen der Bleiche stark reduziert werden. Daher kann das Abwasser teilweise oder sogar vollständig wieder verwendet werden.

Das nicht wieder verwendete Abwasser wird als Mittelstufenabwasser in die Kläranlage abgeleitet. Nach der Behandlung in der Kläranlage wird ein geringer Teil des Wassers als Klarwasser im Produktionsprozess verwendet, z.B. zur Rohstoffaufbereitung oder zur Zellstoffsartierung. Ein vollständiger oder teilweise geschlossener Wasserkreislauf bei der Zellstoffherstellung ist sehr schwer erreichbar, besonders aufgrund der rückständigen Produktionsverfahren.

2.2.3.5.3 Wiederverwendung von Weißwasser

Bei einer vollständigen Schließung des Weißwasserkreislaufes wird Weißwasser direkt, oder nach der Stoffrückgewinnung mit Stofffängern wieder verwendet. Das Weißwasser aus den Papiermaschinen kann mit oder ohne Behandlung in den Produktionsprozessen wiederverwendet werden. Dies gilt nicht nur für Papierbildungsprozesse, sondern auch für andere Produktionsprozesse.

Zurzeit gibt es große Unterschiede der Weißwassermengen bei den einzelnen Unternehmen. In den neuen Papierfabriken belaufen sich die spezifischen Weißwassermengen auf ca. 20-30 m³/t, während in den restlichen Fabriken eine Weißwassermenge von 40-150 m³/t anfällt (Yang & Liu 2007). Bei Nine Dragons Paper Co., Ltd. werden beispielsweise 95,2 % Weißwasser bei der Produktion wiederverwendet, bei Fujian Nanping Paper Co., Ltd. 93 % und in Hunan Tiger Forestry & Paper Co., Ltd. mehr als 90 % (CPA 2009).

2.2.3.6 Schlussfolgerungen bezüglich der Papierabwasserbehandlung in China

Folgende Schlussfolgerungen ergeben sich:

- ❖ aufgrund der komplizierten Rohstoffzusammensetzung und der veralteten Fertigungstechnik zur Papierproduktion lagen im Jahr 2008 die spezifischen Schmutzfrachten bzw. die spezifische Abwassermenge bei 5-86 kg CSB/t Papier bzw. 10-146 m³ Abwasser/t Papier (MEP 2008).
- ❖ im Jahr 2008 lagen die spezifischen Schmutzfrachten bzw. die spezifische Abwassermenge bei der Zellstoffherstellung mit chemischen Aufschlussverfahren (Holz als Rohstoff) bei 30-110 kg CSB/t Zellstoff bzw. 30-130 m³ Abwasser/t Zellstoff, mit mechanisch-chemischen Verfahren (Holz) bei 52-180 kg CSB/t Zellstoff bzw. 13-40 m³ Abwasser/t Zellstoff und mit chemischen Aufschlussverfahren (holzfrei) bei 45-1.850 kg CSB/t Zellstoff bzw. 40-600 m³ Abwasser/t Zellstoff. Bei Altpapier ergeben sich entsprechend 10,5-94,6 kg CSB/t Zellstoff bzw. 10-165 m³ Abwasser/t Zellstoff (MEP 2008).
- ❖ im Jahr 2009 lagen die spezifischen Frischwassermengen zur Papierherstellung in China bei 55,1 m³/t Papier. Die Wiederverwendungsrate betrug 57,0 %.

- ❖ üblicherweise wird Mittelstufenabwasser aus der chemischen Zellstoffherstellung nach dem Kombinationsverfahren behandelt. Die Vorbehandlungsstufe ist ein physikalisch-chemisches Verfahren; anschließend folgt ein biologisches Verfahren (aerob, anaerob oder Kombination). Die physikalisch-chemischen Verfahren sind Sedimentation, Flotation, Fällung oder Filtration. Bei den Anaerobreaktoren sind überwiegend anaerobe Filter, UASB-Reaktor und IC- Reaktoren (Internal circulation) im Einsatz. Als aerobes Verfahren werden das klassische Belebungsverfahren oder das Biofilmmverfahren eingesetzt. In China wurden in Papierfabriken mehr als 30 Kläranlagen mit den o.g. Behandlungsverfahren gebaut. Die CSB-Ablaufkonzentration (im Jahr 2003) der Kläranlagen betragen zwischen 300 und 400 mg/L; der CSB-Wirkungsgrad liegt bei 42-82 %.

2.3 Zusammenfassung

In Deutschland ist die Papierindustrie eine traditionell vergleichsweise umweltfreundliche Industrie mit insgesamt geringen Emissionen. Im Vergleich dazu ist die Papierindustrie in China eine typische Branche mit sehr hoher Umweltbelastung und sehr niedrigem Wasserwiederverwendungsgrad.

- ❖ bis heute ist die Papierindustrie in Deutschland die Nr. 1 in Europa. Im weltweiten Vergleich liegt sie an vierter Stelle hinter den USA, China und Japan. Im Jahr 2008 betrug die Produktion von Papier, Karton und Pappe in Deutschland 22,83 Mio. Tonnen. Der größte Teil des in den deutschen Papierfabriken eingesetzten Zellstoffs kommt aus dem Ausland.
- ❖ bis heute liegt die Papierindustrie in China im weltweiten Vergleich an zweiter Stelle hinter den USA. Im Jahr 2008 betrug die Produktion von Papier, Karton und Pappe in China 79,8 Mio. Tonnen. Der spezifische Verbrauch von Papier, Karton und Pappe lag im Jahr 2008 bei 60 kg pro Kopf; im Vergleich Deutschland: 250 kg pro Kopf. Im Jahr 2008 wurden insgesamt 8,0 Mio. Tonnen Zellstoff aus Weizenstroh und Reisstroh in China hergestellt, was einen prozentualen Anteil von ca. 40,8 % der gesamten Rohzellstoffherstellung (ohne Altpapier) (holzfreier Zellstoff mit 13 Mio. Tonnen und Holzstoff mit 6,7 Mio. Tonnen) darstellt.
- ❖ im Jahr 2000 lag die spezifische Frischwassermenge zur Papierherstellung in Deutschland bei $14 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier; dies entspricht einer Wiederverwendungsrate von 98 %. In China lag die spezifische Frischwassermenge zur Papierherstellung im Jahr 2009 bei $55,1 \text{ m}^3/\text{t}$ Papier, was sich in einer Wiederverwendungsrate von nur 57,0 % äußert.
- ❖ es gibt einen großen Unterschied bezüglich der spezifischen Schmutzfracht und der Abwassermenge bei der Zellstoff- und Papierherstellung zwischen Deutschland und China. In Abbildung 2-33 sind die spezifischen Schmutzfrachten und die spezifische Abwassermenge in Europa und in China gegenübergestellt. Da in Deutschland ein Großteil des Zellstoffs importiert wird, sind in Abbildung 2-33 Kennwerte für den EU-Bereich angegeben (BVT-Dokumenten, 2003).

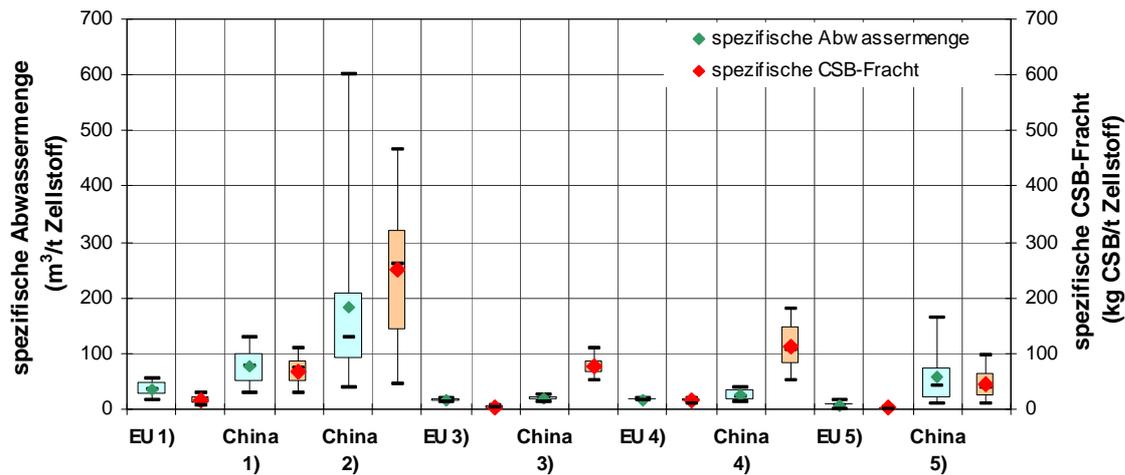


Abbildung 2-33: Die spezifische Schmutzfracht und Abwassermenge der Zellstoff- und Papierherstellung in Deutschland und in China (Quelle: BVT und MEP)

Anmerkung:

- 1) chemische Aufschlussverfahren mit Rohstoff Holz;
- 2) chemische Aufschlussverfahren mit holzfreien Rohstoff;
- 3) mechanische Aufschlussverfahren mit Rohstoff Holz;
- 4) chemisch-mechanische Aufschlussverfahren;
- 5) Papierproduktion mit Rohstoff Altpapier.

üblicherweise wird Mittelstufenabwasser aus der chemischen Zellstoffherstellung in China nach kombiniertem Verfahren behandelt. In China wurden mehr als 30 Kläranlagen mit einem Kombinationsverfahren anaerob/aerob gebaut. Die CSB-Ablaufkonzentration der Kläranlagen betragen im Jahr 2003 ca. 300-400 mg/L; der CSB-Wirkungsgrad liegt bei 42-82 %. Die heute geforderten Grenzwerte ([GB3544-2008]) können mit den üblichen Behandlungsverfahren (kombiniertes Verfahren) nicht eingehalten werden.

3 Wasser- und Stoffflussbilanz der Papierfabrik in Qufu

3.1 Einleitung

Um behandeltes Abwasser wieder als Brauchwasser in die Papierproduktion zurückzuführen und um insgesamt den Wasserverbrauch in der Produktion reduzieren zu können, ist es notwendig, eine Wasser- und Stoffflussbilanz in der Papierfabrik in Qufu durchzuführen. Es wird untersucht, wie hoch der Rohstoffverbrauch und die Zusammensetzung des Rohstoffs sind, welches Aufschlussverfahren zur Zellstoffherstellung verwendet wird und wie hoch die Produktionsmenge an Zellstoff- und Papier ist. Außerdem wird der Frischwasserverbrauch und Wasserwiederverwendungsgrad der Papierfabrik festgestellt. Weiterhin wurde die Kläranlage hinsichtlich der abwassertechnischen Parameter beprobt.

Die Qufu Papierfabrik ist eine typische kleine Papierfabrik in der Shandong Provinz mit einer Grundfläche von ca. 800.000 m², in der insgesamt 2.300 Mitarbeiter beschäftigt sind. Zurzeit wird in der Fabrik das Soda-Verfahren zur Zellstoffherstellung verwendet. Insgesamt 7 Papiermaschinen werden zur Papierherstellung eingesetzt. Die Jahresproduktion beträgt ca. 30.000 Tonnen. In der Papierfabrik wird eine Laugerückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von ca. 250 Tonnen pro Tag eingesetzt. Das Mittelstufenpapierabwasser wird in eine Kläranlage mit anaerob-aeroben Behandlungsverfahren gereinigt. Ca. 10.000 m³ Abwasser werden pro Tag behandelt. Rund 60 % der behandelten Abwässer werden für Produktionsprozesse wiederverwendet.

3.2 Material und Methoden

In der Papierfabrik Qufu wurde eine Wasser- und Stoffflussbilanz zur Reduktion des Wasserverbrauchs über einen Zeitraum von einem Monat durchgeführt. In Abbildungen 3-1 sind die Probenahmestelle der Wasser- und Stoffflussbilanz schematisch dargestellt.

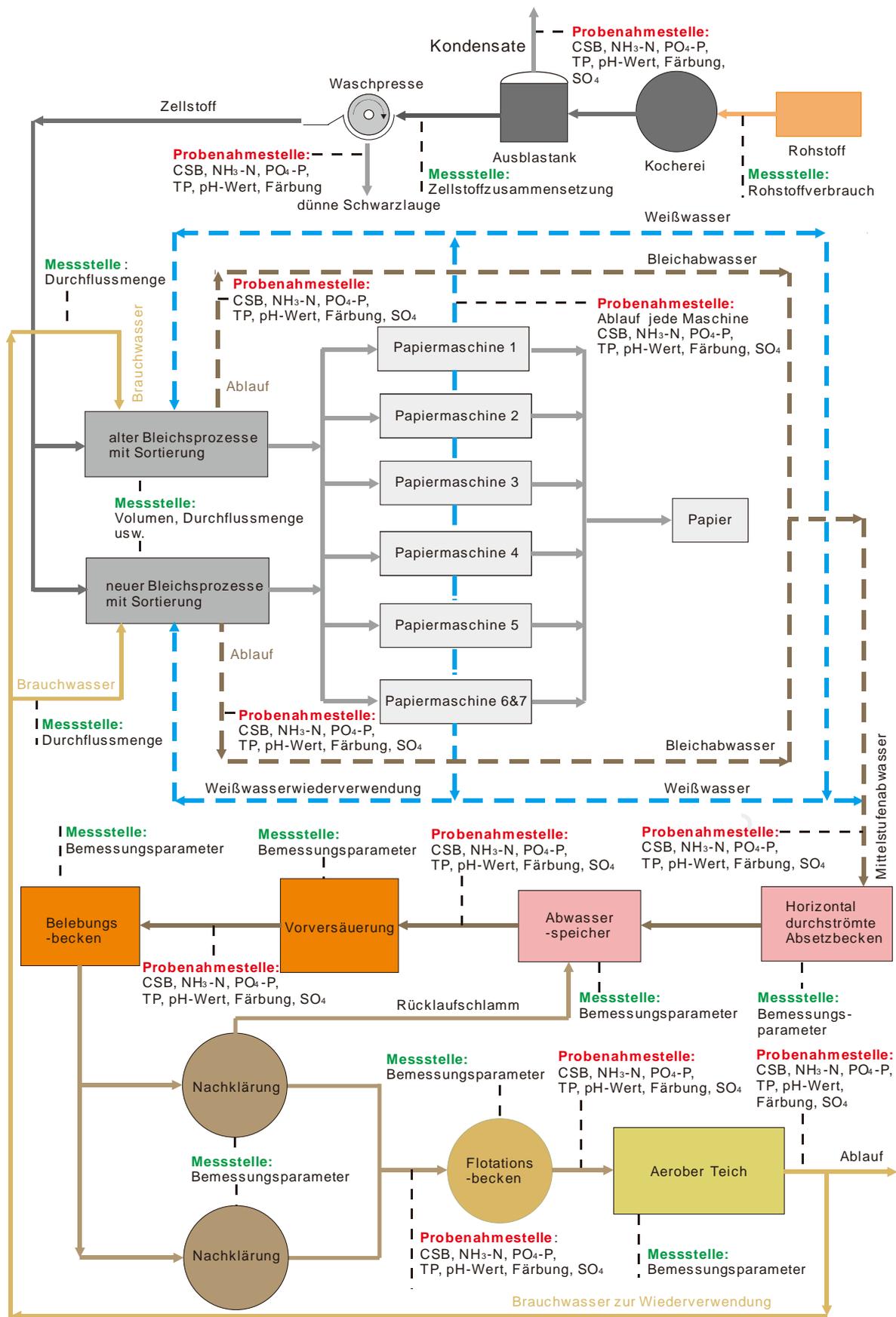


Abbildung 3-1: Probenahmestelle der Wasser- und Stoffflussbilanz in der Papierfabrik Qufu

Im Untersuchungszeitraum wurde jeden Tag eine Wasserprobe am jeweiligen Produktionsort genommen. Bei den Proben handelt es sich um 2-Stunden-Mischproben, wobei 4 Stichproben in diesen 2 Stunden genommen und zusammen gemischt wurden.

Während der Durchführung der Wasser- und Stoffflussbilanz wurden folgende Parameter des Wassers aus den verschiedenen Produktionsprozessen bestimmt:

- ❖ Rohstoffzusammensetzung;
- ❖ Frischwasserverbrauch und Wasserwiederverwendungsgrad während der Produktionsprozesse;
- ❖ Chemikalienverbrauch zur Zellstoffherstellung und Papierherstellung;
- ❖ Wasserparameter während der Produktionsprozesse:
 - CSB-Konzentration;
 - $\text{NH}_3\text{-N}$;
 - $\text{PO}_4\text{-P}$ und Gesamt Phosphor (TP);
 - Färbung (X-Faktor);
 - Sulfat;
 - pH-Wert usw.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Messwerte aus verschiedenen Produktionsprozessen der Papierfabrik und verschiedener Behandlungsstufen der Kläranlage

Zur Erstellung der Wasser- und Stoffflussbilanz wurden Proben am Schwarzlaugebecken (dünn), am Ausblastank, am Ablauf der alten Bleichprozessstufe und der neuen Bleichprozessstufe, am Ablauf jeder Papiermaschine und am Ablauf jeder Behandlungsstufe der Kläranlage der Papierfabrik genommen. In Tabelle 3-1 sind die Messwerte an den verschiedenen Standorten des Produktionsprozesses der Papierfabrik und den Behandlungsstufen der Kläranlage dargestellt.

Tabelle 3-1: Messwerte der Wasserproben aus verschiedenen Produktionsprozessen und Abwasserbehandlungsstufen

Probenahmestelle		CSB	NH ₃ -N	PO ₄ -P	TP	pH-Wert	Färbung (X-Faktor)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	
		mg/L							
1	Schwarzlauge (dünn)	131.000	9,3	129	281	11,5	1.200	-	
2	Kondensate	4.040	2,9	0,1	1,5	10,1	3	250	
3	alte Bleichstufe	2.184	-	4,4	6,7	7,5	40	-	
4	neue Bleichstufe	3.796	0,1	4,2	8,6	7,2	20	-	
5	Papiermaschine 1 (Weißwasser)	1.676	1,1	1,6	4,4	7,9	20	1.050	
6	Papiermaschine 2	2.140	1,5	2,4	8,0	7,9	10	1.260	
7	Papiermaschine 3	889	0,8	1,0	2,7	8,0	20	985	
8	Papiermaschine 4	1.236	1,2	1,7	3,8	7,6	10	870	
9	Papiermaschine 5	1.276	3,0	3,0	11,1	7,6	40	1.084	
10	Papiermaschine 6 u. 7	1.488	4,4	4,8	10,4	7,4	900	682	
11	Mittelstufenabwasser	2.032	2,0	6,1	13,8	7,2	50	145	
12	Ablauf der Kläranlage	Vorversäuerung	1.741	2,3	3,8	7,5	7,1	30	-
13		Nachklärung	607	0,1	1,2	2,7	7,1	20	-
14		Flotationsbecken	331	0,3	0,6	1,0	6,9	10	-
15		Schönungsteich	468	1,2	0,8	1,5	7,2	5	-
16		Brauchwasser	39	-	0,2	0,2	7,7	0	-

In Tabelle 3-1 wird deutlich gezeigt, dass die Konzentration des Bleichabwassers und der Schwarzlauge (dünn) die höchsten Werte erzielen. Durchschnittlich beträgt die CSB-Konzentration der dünnen Schwarzlauge ca. 130.000 mg/L und des Bleichwassers ca. 3.000 mg/L. In Tabelle 3-2 sind die spezifischen Schmutzfrachten der Abwässer aus verschiedenen Produktionsprozessen der Papierfabrik und den Behandlungsstufen der Kläranlage dargestellt.

Tabelle 3-2: Spezifische Frachten der Abwässer aus verschiedenen Produktionsprozessen und Abwasserbehandlungsstufen

Produktionsprozesse und Abwasserbehandlungsstufen		CSB	NH ₃ -N	PO ₄ -P	TP	SO ₄ ²⁻	
		kg/t Zellstoff					
1	Schwarzlauge (dünn)	2.026	0,14	2	4,4	-	
2	Kondensate	0,93	0,7 (g/t)	0,02 (g/t)	0,4 (g/t)	0,06	
3	alte Bleichstufe	304	-	0,61	0,93	-	
4	neue Bleichstufe	624	0,02	0,69	1,41	-	
5	Papiermaschine 1 (Weißwasser)	46,3	0,03	0,04	0,12	29	
6	Papiermaschine 2	59	0,04	0,06	0,22	35	
7	Papiermaschine 3	25	0,02	0,03	0,08	27	
8	Papiermaschine 4	34	0,03	0,05	0,11	24	
9	Papiermaschine 5	35	0,08	0,08	0,31	30	
10	Papiermaschine 6 u. 7	41	0,12	0,13	0,29	19	
11	Mittelstufenabwasser	331	0,33	1,0	2,25	24	
12	Ablauf der Kläranlage	Vorversäuerung	284	0,38	0,62	1,22	-
13		Nachklärung	99	0,02	0,20	0,44	-
14		Flotationsbecken	54	0,05	0,10	0,16	-
15		Schönungsteich	76	0,20	0,13	0,25	-
16		Brauchwasser	6,4	-	0,03	0,03	-

In Tabelle 3-2 wird deutlich gezeigt, dass die spezifische Fracht des Bleichabwassers und der Schwarzlauge (dünn) die höchsten Werte erzielen. Durchschnittlich beträgt die spezifische CSB-Fracht der dünnen Schwarzlauge ca. 2.000 kg/t Zellstoff und des Bleichwassers ca. 300-630 kg/t Zellstoff.

3.3.2 Rohstoffaufbereitungsprozess und Kochung zur Zellstoffaufschlusslösung

Die Rohstoffe (Holz oder holzfreie Rohstoffe) werden mit dem typischen Soda-Aufschlussverfahren zur Zellstoffherstellung nach spezifischen Verhältnissen zwischen Rohstoff und Lauge beim Kochen kontinuierlich oder in Batch dosiert. Die zerkleinerten Rohstoffe werden bei einer Temperatur zwischen 160 bis 175 °C aufgeschlossen. Danach wird die Aufschlusslösung direkt in den Ausblastank gepumpt, wo sie weitergehend behandelt

wird (Yang & Liu 2007).

Die Rohstoffe in der Qufu Papierfabrik bestehen aus ca. 75 % Weizenstroh und ca. 25 % Baumrinde. Die Rohstoffe werden im Batchbetrieb in dem Kochkessel aufgeschlossen. In der Papierfabrik sind insgesamt 8 Kochkessel (4 große Kessel zu je 40 m³/Kessel und 4 kleine Kessel zu je 25 m³/Kessel) zum Zellstoffaufschluss in Betrieb. In Tabelle 3-3 sind sowohl der Rohstoff- als auch der Chemikalienverbrauch zur Zellstoffherstellung der Qufu-Papierfabrik im Detail dargestellt.

Tabelle 3-3: Rohstoff- und Chemikalienverbrauch zur Zellstoffherstellung der Papierfabrik Qufu

Rohstoff	Weizenstroh	Baumrinde	Summe
Verbrauch pro Tag	124 Tonnen lufttrockene Weizenstroh/Tag	42 Tonnen lufttrockene Baumrinde/Tag	166 Tonnen/Tag
Verbrauch pro Kessel	13 GK/Tag; 6 KK/Tag;	9 KK/Tag;	
F/F-V pro Kessel	1:2,8	1:2,0	
L/T-V pro Kessel	13 %	13 %	
Anthr-achinon/TR	0,05 %; 56 kg/Tag	0,05 %; 17 kg/Tag	
Sulfit/TR	C: 300 g/L; 33,33 m ³ /Tag		
FWV	7 m ³ /Tag	2 m ³ /Tag	9 m ³ /Tag
BWV	78 m ³ /Tag	24 m ³ /Tag	101 m ³ /Tag

Anmerkung:

FWV ----- Frischwasserverbrauch;

BWV ----- Brauchwasserverbrauch;

F/F-V ----- Feststoff/Flüssigkeits-Verhältniss pro Kessel;

L/T-V ----- Verbrauchsmenge am Lauge/trockene Weizenstroh-Verhältniss pro Kessel;

TR ----- Trockenrückstand Rohstoffe;

GK ----- großer Kessel: 6,8 Tonnen trockene Rohstoffe pro Kessel;

KK ----- kleiner Kessel: 3,8 Tonnen trocken Rohstoffe pro Kessel.

In Abbildung 3-2 sind die Rohstoffvorbereitung und die Rohstoffaufschlussprozesse schematisch dargestellt.

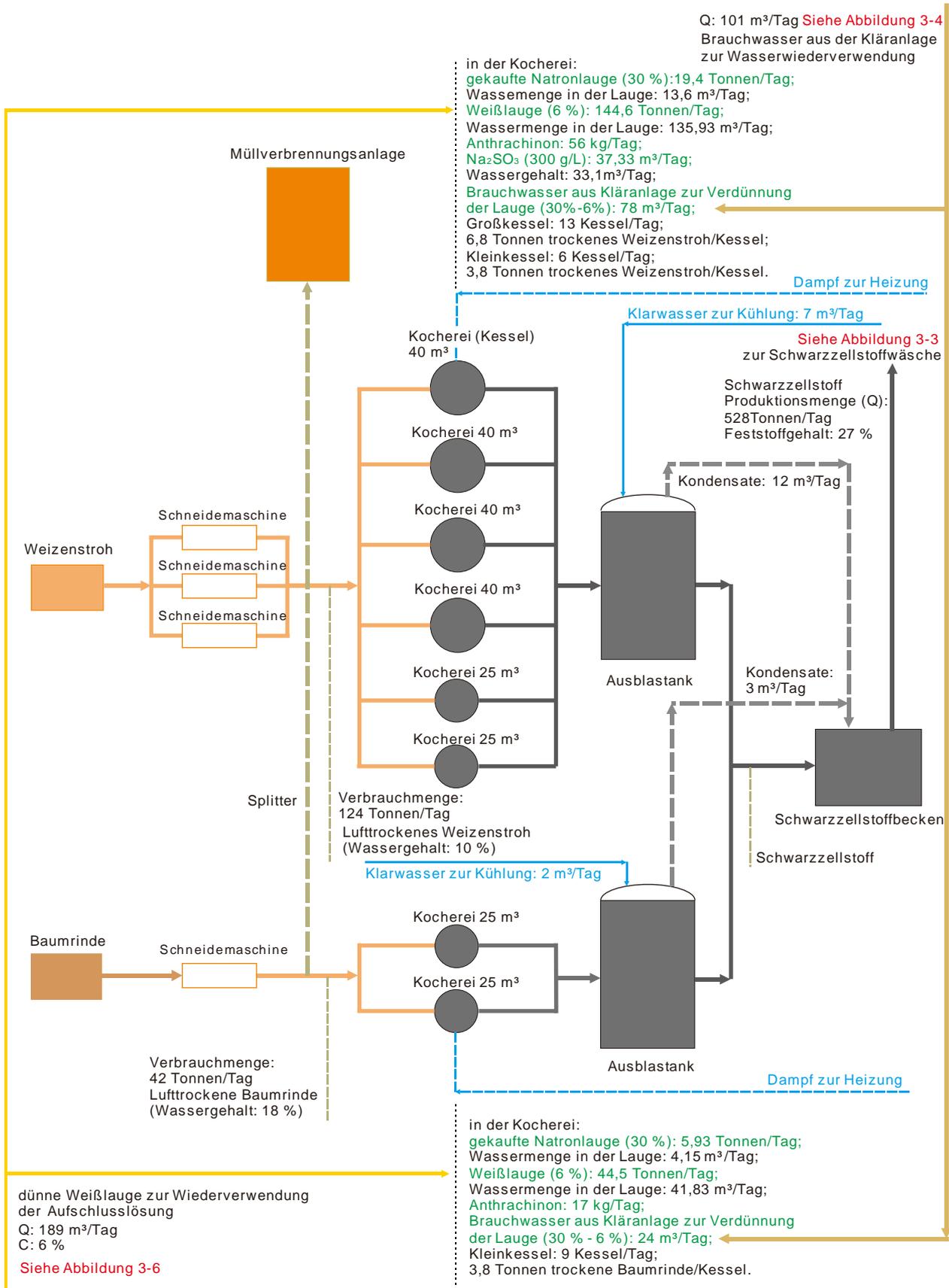


Abbildung 3-2: Rohstoffaufbereitung und Rohstoffaufschlussprozesse in der Papierfabrik Qufu

Abbildung 3-2 zeigt, dass in der Papierfabrik insgesamt 124 Tonnen lufttrockenes Weizenstroh und 42 Tonnen lufttrockene Baumrinde als Rohstoff zur Zellstoffherstellung verwendet werden. Für das lufttrockene Weizenstroh werden jeden Tag 13 große Kessel und 6 kleine Kessel angesetzt; für die lufttrockene Baumrinde jeden Tag 9 kleine Kessel. Um die Natronlauge (30 %) auf 6 % zu verdünnen, werden insgesamt 9 m³ Frischwasser/Tag und 101 m³ Brauchwasser/Tag aus dem Ablauf der Kläranlage verwendet. Gleichzeitig werden jeden Tag 190 m³ Weißlauge zur Aufbereitung der Aufschlusslösung wiederverwendet. Beim Kochprozess werden jeden Tag bis zu 528 Tonnen Schwarzzellstoff produziert. Danach wird der Schwarzzellstoff in die nachgeschalteten Produktionsprozesse gefördert.

3.3.3 Schwarzzellstoffwaschen, Schwarzlaugeabtrennung und Eindickung

Während des Zellstoffwaschens wird der Zellstoff durch Wasser verdünnt, vermischt und die Fasern (Feststoff) von den gelösten Stoffen in der Aufschlusslösung abgetrennt. Infolge der Chemikalienwiederverwertung wird das Zellstoffwaschen als Laugerückgewinnung (Schwarzlaugeextraktion) bezeichnet.

Der aufgeschlüsselte Schwarzzellstoff enthält ca. 80 % gebrauchte Aufschlusslösung zwischen den Fasern. Davon befinden sich ca. 15-20 % in den Lumen und ca. 5 % in der Zellwand. Mit Hilfe von Filtration und Auspressen kann die gebrauchte Aufschlusslösung zwischen den Fasern abgetrennt werden; die restliche Aufschlusslösung kann nur durch einen weiteren Pressprozess abgetrennt werden (Yang & Liu 2007).

Normalerweise wird das Gegenstrom-Waschverfahren zum Zellstoffwaschen eingesetzt. Der Abtrennungsgrad zwischen Zellstoff und gebrauchter Aufschlusslösung beeinflusst die Zellstoffqualität und den Laugerückgewinnungsgrad stark. Aufgrund der verschiedenen Rohstoffe und der Produktionsqualität werden viele unterschiedliche Anlagen zum Zellstoffwaschen verwendet. In der Qufu-Papierfabrik werden Vakuum-Waschpressen und Schneckenextruder mit Gegenstrom-Waschverfahren verwendet.

Die gebrauchte Aufschlusslösung (Schwarzlauge) aus der Zellstoffherstellung wird meistens wiederverwendet. Die dünne Schwarzlauge aus der Zellstoffwaschstufe enthält ca. 8-13 % Feststoffe (bei der Strohzellstoffherstellung). Um die Schwarzlauge im Ofen verbrennen zu können, muss die dünne Schwarzlauge auf mindestens 45-48 % konzentriert werden (Yang & Liu 2007). In Abbildung 3-3 ist das Zellstoffwaschen, die Schwarzlaugeabtrennung und -eindickung in der Qufu Papierfabrik schematisch dargestellt.

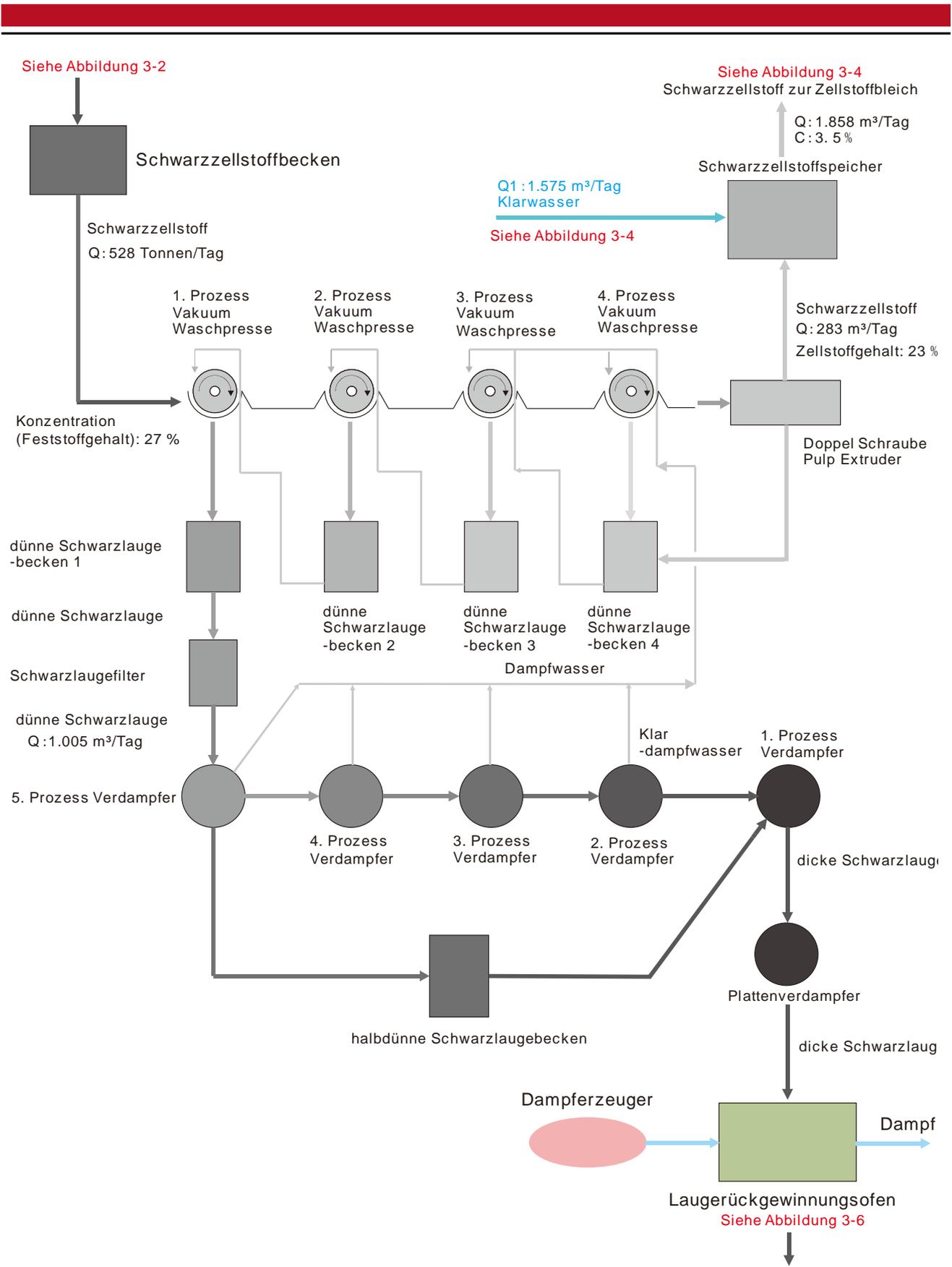


Abbildung 3-3: Schwarzzellstoffwaschen und Schwarzlaugeabtrennung in der Papierfabrik Qufu

In Abbildung 3-3 wird gezeigt, dass 528 Tonnen Schwarzzellstoff pro Tag beim Kochen erzeugt werden. Nach dem Waschen des Zellstoffs und der Schwarzlaugenabtrennung werden insgesamt 283 m³ Schwarzzellstoff mit einem Feststoffgehalt von 23 % zum Zellstoffbleichen gepumpt. Vor dem Bleichen wird die Schwarzlauge durch Klarwasser von einem Feststoffgehalt von 23 % auf 3,5 % verdünnt, was insgesamt 1.575 m³ Frischwasser verbraucht.

3.3.4 Bleichen des Rohzellstoffs

Ungebleichter Zellstoff ist braun oder bräunlich gefärbt und kann erst mit einer Bleiche auf die für weißes Papier erforderliche Weiße gebracht werden. Mit der Bleiche muss das Restlignin, das mit seinen chromophoren Gruppen für die Färbung verantwortlich ist, entfernt werden. Ältere Bleichanlagen arbeiten mit elementarem Chlor in der ersten Stufe und nachfolgenden Chlordioxidstufen. Die Gefahr der Bildung von geringem Dioxinmengen, die hierbei entstehen können, hat zu einer intensiven umweltpolitischen Diskussion geführt, die zur Änderung der Bleichverfahren in ECF „elemental chlorine free“ oder TCF „totally chlorine free“ Bleichen geführt hat (J. H. Bos et al. 1999).

Für den Zellstoff werden normalerweise einstufige Bleichverfahren oder mehrstufige Bleichverfahren angewandt. Bei einer Bleiche sind Buchstaben-Codes für die verschiedenen Stufen der Bleiche und der Wäsche festgelegt: C: Elementarchlor-Bleichstufe; H: Hypochlorit-Bleichstufe; D: Chlordioxid-Bleichstufe; P: Wasserstoffperoxid-Bleichstufe; O: Sauerstoff-Bleichstufe; Z: Ozon-Bleichstufe und E: Extraktion mit Natronlauge als Bleichstufe (Yang & Liu 2007).

In der Qufu Papierfabrik werden nur die veralteten einstufigen Bleichstufen (H-Bleichstufe) verwendet. In Abbildung 3-4 sind die Schwarzzellstoffsartierung und das Bleichen des Zellstoffs in der Papierfabrik Qufu schematisch dargestellt.

Abbildung 3-4 zeigt, dass während des Bleichens zuerst der Schwarzzellstoff mit einer Konzentration von 23 % (283 m³) auf 3,5 % (1.858 m³) verdünnt wird. Anschließend wird der Schwarzzellstoff noch mal auf 0,8 % verdünnt, danach wird der Schwarzzellstoff wieder auf 4,5 % bzw. 5,0 % eingedickt. Nach mehreren Bleich- und Waschpresstufen werden insgesamt 1.858 m³ gebleichter Zellstoff mit einer Konzentration von 3,5 % erzeugt.

Während der kompletten Sortier- und Bleichprozesse werden insgesamt 6.366 m³ Brauchwasser pro Tag aus dem Ablauf der Kläranlage und 1,181 m³ Weißwasser pro Tag aus den Papiermaschinen wiederverwendet. Insgesamt laufen 9.987 m³ Bleichabwasser und 612 m³ Weißwasser pro Tag in die Kläranlage ab. Um Hypochlorit zum Bleichen zu erzeugen, werden jeden Tag insgesamt 11 t Kalziumoxid und 7,8 t Chlor verwendet.

3.3.5 Papierbildung

Während der Papierbildung muss zuerst die Rohstoffaufbereitung durchgeführt werden, um durch Zugabe besonderer Hilfsstoffe in den Zellstoff die Eigenschaften des Papiers zu verbessern. Die wesentlichen Hilfsstoffe zur Papierbildung sind: Entwässerungs- und Retentionsmittel (z.B. Aluminiumsulfat), Leimungsmittel (z.B. tierische Leimung, Harzleimung oder synthetische Leimungsmittel) sowie Farb- und Füllstoffe (z.B. Kaolin, TiO₂, Talkum usw.). Die meisten Papiersorten bestehen aus einer Mischung verschiedener Rohstoffe, Fasern, sowie Füll- und Hilfsstoffe. Um die gewünschte Papierqualität und -eigenschaften zu erreichen, müssen die Rohstoffe im richtigen Verhältnis gemischt werden. Zur Erzeugung von Papier aus Zellstoff, muss eine weitere Verdünnung und Sortierung der Fasersuspension stattfinden. Nach der Verdünnung und Sortierung muss die Suspension aus Fasern, Hilfsstoffen und Wasser gleichmäßig in Papierbahnbreite und -länge verteilt und dem Blattbildungsteil der Papiermaschine zugeführt werden. Auf der Papier- oder Kartonmaschine wird die Fasermasse schließlich zu einem Blatt geformt. Im ersten Teil der Maschine wird der Suspension auf einem umlaufenden Sieb (Langsieb oder Siebzylinder) der größte Teil des Wassers entzogen; danach wird das Papier vom Sieb auf die Presse zum Trocknen überführt. Die wesentlichen Papier- oder Kartoneigenschaften werden während der Blattbildung festgelegt und können danach nicht mehr verändert werden (J. H. Bos et al. 1999). Während der Blattbildung auf dem umlaufenden Sieb wird das meiste Weißwasser erzeugt, das viele kleine Fasern, Füllstoffe und Chemikalien enthält. Durch Weißwasserwiederverwendung kann der Frischwasserverbrauch und der Rohstoffverlust stark reduziert werden. In Tabelle 3-4 und Abbildung 3-5 sind der Rohstoffverbrauch zur Papierherstellung und die Wasserbilanz der Papierproduktion schematisch dargestellt.

Tabelle 3-4: Rohstoffverbrauch und Chemikalienverbrauch zur Papierbildung in der Qufu Papierfabrik

Papiermaschine	1	2	3	4	5	6 und 7	Summe
trockenen Zellstoff (Tonnen/d)	10	10	10	10	17	8	65
Papierproduktion (Tonnen/d)	13	13	13	13	20	10	82
Weißwasseranfall (m ³ /d)	276	276	276	276	468	221	1.793
Weißwasservolumenstrom zur Wiederverwendung (m ³ /d)	161	138	138	276	468	0	1.181
Talkum (Tonnen/d)	5	4,8	4,7	4,8	7,2	4,9	31,4
Aluminiumsulfat (Tonnen/d)	0,6	0,6	0,7	0,6	1,0	0,3	3,8
Polyacrylamid (Tonnen/d)	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3		1,3
Kolophonium (Tonnen/d)	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,16	1,4
Oxidationsstärke (Tonnen/d)		0,6	0,7	0,6	1,0		2,9
Auramine (Gramm/d)	400						400
Rhodamine (kg/d)						71,5	71,5

Aus Tabelle 3-4 ist zu erkennen, dass in der Qufu- Papierfabrik 65 Tonnen trockener Zellstoff pro Tag zur Papierherstellung produziert werden. Gleichzeitig werden 82 Tonnen Papier pro Tag herstellt. Die wesentlichen Hilfsmittel zur Blattbildung sind Talkum und Aluminiumsulfat. Aufgrund der veralteten Fertigungstechnik werden maximal 30 % Talkum und Aluminiumsulfat während der Blattbildung im Papier verwendet, was bedeutet, dass nach der Papierbildung 22 Tonnen Talkum pro Tag und ca. 0,9 Tonnen Aluminiumsulfat pro Tag ins Abwasser ablaufen.

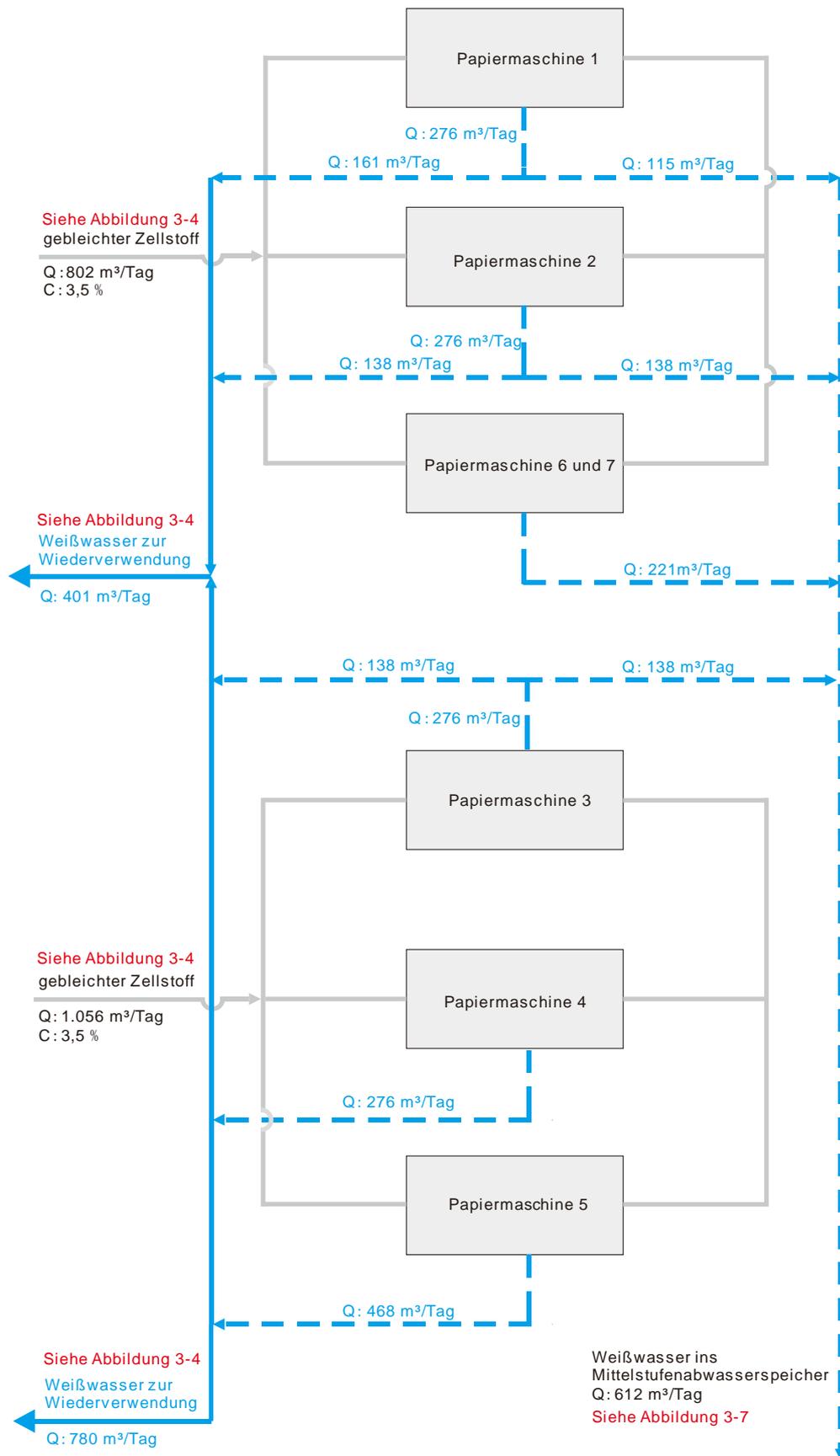


Abbildung 3-5: Wasserkreislauf während der Papierbildung in der Papierfabrik

Aus Abbildung 3-5 ist zu erkennen, dass während der Blattbildung insgesamt 1.858 (802 + 1.056) Tonnen Zellstoff (3,5 %) zur Papierbildung verwendet werden. Insgesamt werden 1.793 m³ Weißwasser pro Tag erzeugt, wovon 1.181 (780 + 401) m³ pro Tag in der Bleichstufe wiederverwendet werden. Der Wiederverwendungsgrad des Weißwassers liegt somit bei 65 %.

3.3.6 Laugerückgewinnungsprozess

Die Schwarzlauge wird nach der Verdampfung direkt im Laugerückgewinnungssofen verbrannt. Infolge der hohen Temperatur verdampft das Abwasser in der Schwarzlauge. Die organischen Verbindungen in den Feststoffen werden abgebaut und verbrannt; die anorganischen Verbindungen schmelzen und das Natriumsulfat wird reduziert. Die bei der Schwarzlaugeverbrennung erzeugten anorganischen Verbindungen werden in der dünnen Weißlauge oder im Wasser gelöst. Die dabei entstandene Lösung bezeichnet man als Grünlauge. Zur Rückgewinnung der Natriumlauge wird Calciumoxid zugegeben (Grünlauge-Kaustifizierung). Die hauptsächlichen Verbindungen in der Grünlauge sind Na₂CO₃. Während der Grünlauge-Kaustifizierung reagiert die Grünlauge mit der Kalkmilch. Es entsteht NaOH und CaCO₃. In Abbildung 3-6 ist der Laugerückgewinnungsprozess in der Papierfabrik schematisch dargestellt.

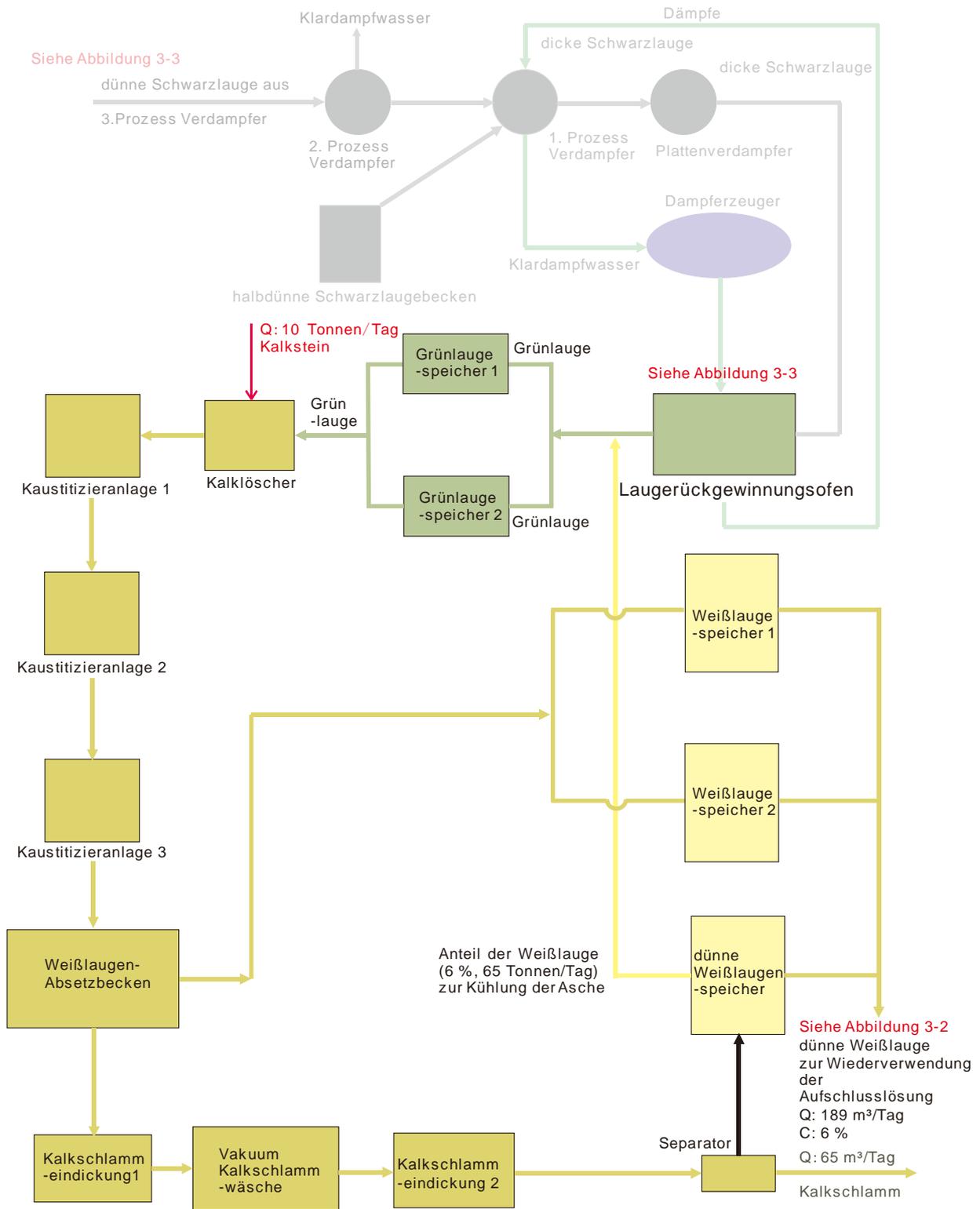


Abbildung 3-6: Laugerückgewinnungsanlage in der Papierfabrik

In Abbildung 3-6 wird gezeigt, dass mit der Laugerückgewinnungsanlage jeden Tag insgesamt 254 (189 + 65) Tonnen Weißlaug erzeugt werden. Zur Aufbereitung der Aufschlusslösung werden 189 Tonnen Weißlaug (6 %) verwendet. Zur Lösung und Kühlung der anorganischen Verbindungen werden ca. 65 Tonnen Weißlaug verbraucht. Um die Weißlaug zu produzieren, werden 10 Tonnen Kalkstein pro Tag verwendet; gleichzeitig wird aber auch 65 m³ Kalkschlamm pro Tag erzeugt.

3.3.7 Kläranlage der Qufu-Papierfabrik

In der Kläranlage der Oufu Papierfabrik werden biologische Kombinationsverfahren zur Mittelstufenabwasserbehandlung verwendet. Das Mittelstufenabwasser läuft nach der Vorklä- rung zuerst in eine Vorversäuerung. Nach 10 Stunden Aufenthaltzeit fließt das Abwasser in die Belebungsbecken und anschließend in die Nachklärbecken. Die biologische Stufe ist eine Flotationsanlage zur weitergehenden Konzentrationsreduzierung des Ablaufs nachgeschaltet. Anschließend läuft das Abwasser in den Schönungsteich ab. In Abbildung 3-7 ist die Kläran- lage schematisch dargestellt.

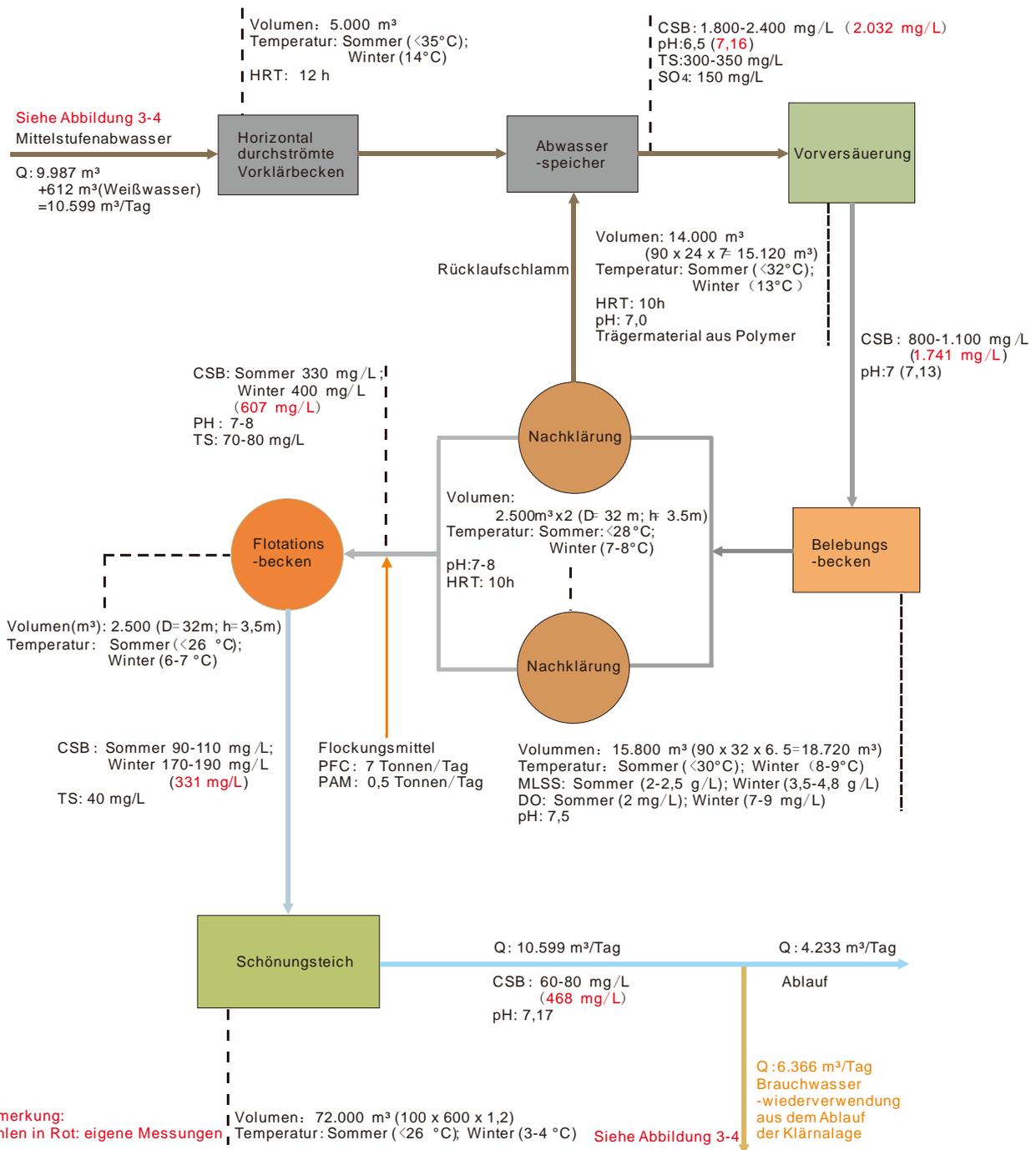


Abbildung 3-7: Kläranlage der Qufu Papierfabrik

Abbildung 3-7 zeigt, dass jeden Tag insgesamt 10.599 m³ Mittelstufenabwasser in die Kläranlage der Papierfabrik fließen. Nach der Vorklärung betragen die CSB- und TS-Konzentration des Mittelstufenabwassers 1.800-2.400 mg/L (Messwert: 2.032 mg/L) bzw. 300-350 mg/L. Die CSB-Konzentration des Mittelstufenabwassers liegt nach der Vorversäuerung (anaerob) bei 800-1.100 mg/L (Messwert: 1.741 mg/L); die CSB- und TS-Konzentration nach der Nachklärung betragen 330-400 mg/L (Messwert: 607 mg/L) und 70-80 mg/L. Die oben genannten Daten zeigen, dass mit biologischen Behandlungsverfahren die CSB-Konzentration des Mittelstufenabwassers auf bis zu 600 mg/L reduziert werden kann.

Um die Schmutzkonzentration des Ablaufs der biologischen Behandlungsstufe weitergehend zu reduzieren, wird nach der Nachklärung noch ein Flotationsbecken nachgeschaltet; die Floccungsmittel sind Eisenchloridpolymer (PFC) und Polyakrylamid (PAM). Mit Hilfe der Floccungsmittel sinken die CSB- und TS-Konzentration auf 90-190 mg/L (Messwert: 331 mg/L) und 40 mg/L ab. Hinter dem Flotationsbecken befinden sich Schönungsteiche. Aus dem Ablauf der Schönungsteiche wird Brauchwasser in die Fabrik zurückgepumpt. Die CSB-Konzentrationen im Ablauf der Schönungsteiche betragen 60-80 mg/L (Messwert: 468 mg/L). Die eigenen Messungen zeigen, dass mit der vorhandenen Kläranlage die geforderte CSB-Ablaufkonzentration nach [GB 3544-2008] nicht erreicht werden kann.

3.4 Zusammenfassung

❖ Rohstoff- und Chemikalienverbrauch

In der Qufu- Papierfabrik werden täglich 124 Tonnen lufttrockenes Weizenstroh und 42 Tonnen lufttrockene Baumrinde als Rohstoff zur Zellstoffherstellung verwendet. Pro Tag werden 254 Tonnen Weißlaugenerzeugnisse erzeugt, wovon 189 Tonnen zur Aufbereitung der Aufschlusslösung verwendet werden. Zur Laugerückgewinnung wird Kalkstein eingesetzt (täglich 10 Tonnen), so dass gleichzeitig 65 m³ Kalkschlamm als Nebenprodukt erzeugt werden. Beim Kochen entstehen täglich 528 Tonnen Schwarzzellstoff (23 %). Insgesamt werden 65 Tonnen getrockneter Zellstoff pro Tag erzeugt und daraus 82 Tonnen Papier hergestellt. Aufgrund der veralteten Fertigungstechnik der Papierfabrik Qufu laufen täglich ca. 23 Tonnen an Chemikalien zur Papierbildung ins Abwasser ab. Daher kommt es im Mittelstufenabwasser zu einer sehr hohen Chemikalienschlammkonzentration von ca. 2.170 g/m³ Abwasser.

❖ Frischwasserverbrauch, Abwassermenge und Wasserwiederverwendungsgrad

In der Qufu Papierfabrik werden jeden Tag insgesamt 4.125 m³ Frischwasser zur Produktion verwendet; die Mittelstufenabwassermenge (inklusive 612 m³ Weißwasser) beträgt 10.599 m³/Tag, wovon 6.366 gereinigtes Abwasser als Brauchwasser in der Produktion wiederverwendet wird. Der Wasserwiederverwendungsgrad der Papierfabrik beträgt damit ca. 60 %. Während der Papierbildung werden insgesamt 1.793 m³ Weißwasser erzeugt; davon werden 1.181 m³ Weißwasser in der Bleichstufe wiederverwendet. Der Wiederverwendungsgrad des Weißwassers beträgt somit ca. 65 %. Der spezifische Frischwasserverbrauch zur Papierherstellung in der Qufu Papierfabrik beträgt ca. 50 m³/Tonnen Papier. Im Vergleich zu Deutschland ist dieser ca. 4-mal höher.

❖ Konzentration abwassertechnischer Parameter

Die CSB- und TS-Konzentrationen des Mittelstufenabwassers betragen 1.800-2.400 mg/L (Messwert: 2.032 mg/L) und 300-350 mg/L. In der biologischen Stufe wurde die CSB-Konzentration des Mittelstufenabwassers von ca. 2.000 mg/L auf 330-400 mg/L (Messwert: 607 mg/L) reduziert. Nach dem Flotationsbecken sanken die CSB- und TS-Konzentrationen auf 90-190 mg/L (Messwert: 331 mg/L) und 40 mg/L ab. Die CSB-Konzentration des Ablaufs beträgt 60-80 mg/L (Messwert: 468 mg/L).

Die eigenen Messungen zeigen, dass mit der vorhandenen Kläranlage die geforderte CSB-Ablaufkonzentration nach [DB37/336-2003] und [GB 3544-2008] nicht erreicht werden können.

Die Wasser- und Stoffflussbilanz in der Qufu Papierfabrik zeigen, dass mit der vorhandenen Kläranlage der Papierfabrik die CSB-Konzentration nur auf ca. 330 mg/L reduziert werden können. Deshalb muss die vorhandene Kläranlage der Qufu Papierfabrik auf den neusten Stand umgerüstet werden.

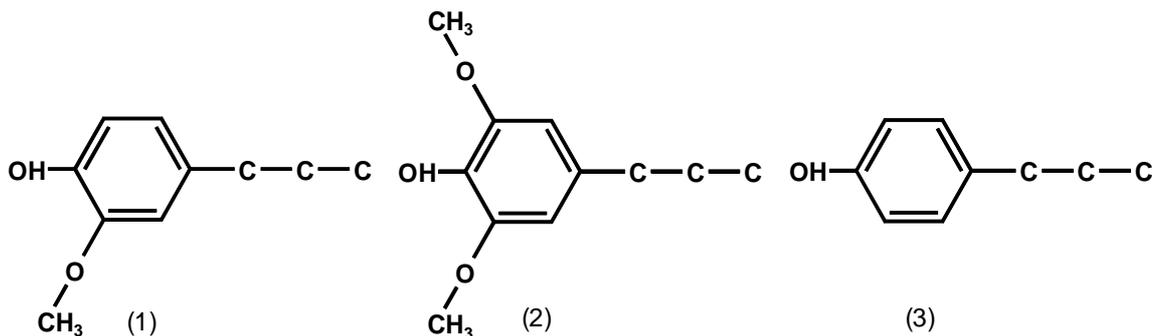
Die biologische Abbaubarkeit des Industrieabwassers beeinflusst die Abwasserbehandlungswirkung und deren Kosten sehr stark. Das Mittelstufenabwasser enthält viele schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen (Lignin, Zellulose usw.) sowie hohe AOX-Gehalte aus Bleichprozessen. Das bedeutet, dass mit biologischen Behandlungsverfahren das Abwasser in der Qufu Papierfabrik nur schwer behandelt werden kann. Zurzeit wird das Mikro Elektrolyse Verfahren (MEV) in China als Vorbehandlungsverfahren zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit des Industrieabwassers (z.B. Färberei, Medizintechnik, Chemieindustrie) angewendet. Daher wird im Kapitel 4 ein Laborversuch mit dem MEV beschrieben und durchgeführt, um die biologische Abbaubarkeit des Abwassers in der Qufu Papierfabrik zu verbessern.

4 Biologische Abbaubarkeit von Papierabwasser (Labormaßstab)

Das Mittelstufenabwasser bei der Zellstoff- und Papierherstellung enthält viele schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen, wie z.B. Lignine, Cellulose, Hemicellulose. Das Abwasser aus Bleichprozessen, zu dem auch das Mittelstufenabwasser gehört, kann aufgrund des hohen AOX-Gehalts mit einem biologischen Behandlungsverfahren nur schwer gereinigt werden. Die CSB-Fracht des Mittelstufenabwassers wird zu mehr als 50 % aus Lignin gebildet (Mo *et al.* 2003).

4.1 Lignin im Papierabwasser

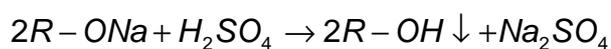
Lignin ist aufgrund seiner natürlichen und chemischen Eigenschaften und Molekülstrukturen eine biologisch sehr schwer abbaubare Substanz (siehe Abbildung 4-1). In der Natur kann das Lignin nur von bestimmten Arten von Mikroorganismen und Pilzen über sehr lange Zeiträume abgebaut werden. Dieser langsame, natürliche Prozess zum Ligninabbau ist technisch nicht umsetzbar. Von den chemischen Eigenschaften her gehören Lignine zu den aromatischen Verbindungen. Prinzipiell lassen sich deshalb AOP (Advanced Oxidation Prozesses) anwenden, was jedoch einen erheblichen Kostenfaktor darstellt (Wu 1999).



Langkettige Lignine bestehen aus: (1) guaiacyl Propan,
(2) eugenyl Propan,
(3) 4-hydroxy Propan.

Abbildung 4-1: Langkettige Lignine

Während der Kochung zur Zellstoffherstellung wird Lignin mit Hilfe von Natronlauge zu einem kleinen Molekül (Alkalilignin, in der Form R-ONa) umgewandelt, so dass die Alkalilignine als Lignin-Kolloid in der Schwarzlauge gelöst werden können. Bei der Neutralisierung reagiert das Lignin in der Schwarzlauge mit Schwefelsäure (elektrophile Substitutionsreaktion), wonach Lignine als ungelöste Verbindungen abgesetzt werden.



Die optimalen Bedingungen der Lignine hinsichtlich der Absetzeigenschaft liegen bei einem pH-Wert zwischen 3,5 bis 4,5 und einer Wassertemperatur von 50 bis 60 °C. Bei einem pH-

Wert von 3,5 beträgt die Dosiermenge an Schwefelsäure (18 %) zur Schwarzlauge 10:2 (Volumenverhältnis) (Dai 1995). Während der Dosierung der Schwefelsäure verändert sich die Ligninanzahl der Schwarzlauge nur wenig. Im pH-Wert-Bereich von 6,0 bis 6,5 fangen die Lignine an sich abzusetzen. Bei einem pH-Wert von 3,0 ist das maximale Absetzverhalten des Lignins erreicht (Zhou *et al.* 2000).

4.2 Mikro Elektrolyseverfahren (MEV)

In ersten Laborversuchen wurden gute Ergebnisse zur Entfärbung von Abwasser aus der Papier- und Zellstoffherstellung mit dem so genannten Mikro-Elektrolyseverfahren erzielt. Das MEV kann durch eine mikro-elektro-chemische Reaktion die Strukturen der Lignine verändern damit eine bessere Abbaubarkeit des ligninhaltigen Abwassers erreicht wird. Es ist allgemein bekannt, dass die Färbung und die CSB-Konzentration des Bleichabwassers zum größten Teil aus Ligninen und seinen Verbindungen bestehen. Mit einer Spektralanalyse konnte gezeigt werden, dass die stabilen Benzolringe in der Verbindung aufgebrochen werden (Xiao 2004). Durch die Vorbehandlung der aromatischen Verbindungen kann der nachfolgende biologische Abbau deutlich verbessert werden.

4.2.1 Funktionsprinzipien des MEV

Die Funktionsprinzipien des MEVs zur Vorbehandlung der organischen Verbindungen basieren auf dem elektrochemischen Grundprinzip der Metallkorrosion. Die allgemeinen Grundlagen für diese Prinzipien sind nachfolgend angeführt (Zhu 2001, Zhou 2001, Wang 2002):

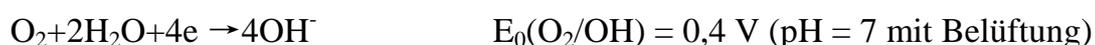
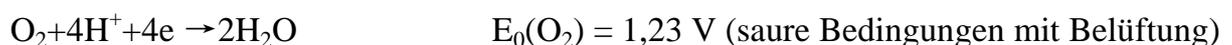
- ❖ Bei der Metallkorrosion werden aktivierte Fe^{3+} -Kation erzeugt. Mit der Adsorption der organischen Verbindungen an das Fe^{3+} -Kation und durch dessen Hydrolyse-Reaktion als Fällmittel wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ usw. wird ein Reinigungseffekt erzielt.

(1) Elektrodenreaktion:

Anode (Fe):

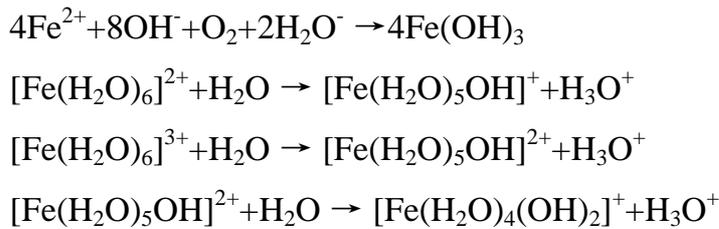


Kathode (C):



(2) Komplexbildung

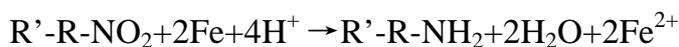
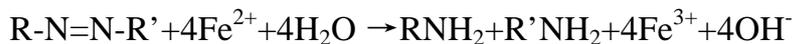




❖ Reduktion des Fe^{2+} -Kations

Einige organische Verbindungen werden mit dem Fe^{2+} -Kation reduziert.

(1) Redoxreaktion:



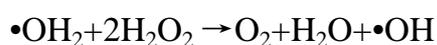
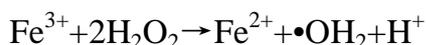
usw.

- ❖ Auf der Kathodenoberfläche werden H^+ -Kationen als aktivierte Radikale $[\text{H}]$ reduziert. Anschließend reagiert $[\text{H}]$ mit den organischen Verbindungen. Die Reaktionsformel ist ähnlich wie beim Fe^{2+} -Kation.

❖ Elektrodenpolarisation

An der Kathode werden OH-Radikale aus H_2O_2 erzeugt. Damit werden die organischen Verbindungen im Abwasser reduziert.

(1) Elektrodenpolarisation:



❖ Kathodenreduktion

Die an den Kathoden gebildeten Elektronen reagieren mit den organischen Verbindungen

Eine systematische Theorie über das MEV zur Vorbehandlung von Industrieabwasser sowie entsprechend verwendbare Technologien liegt noch nicht vor (Zhu 2001, Zhou 2001, Wang 2002).

4.2.2 Einsatz des MEVs zur Papierabwasserbehandlung

Zurzeit wird das MEV in China vor allem als Vorbehandlungsverfahren für Industrieabwasser (z.B. Färberei, Medizintechnik, Chemieindustrie, usw.) angewendet (Wang 2002, Zhang 2004). In der Papierindustrie wird das MEV nur für die Reinigung des Bleichabwassers und die Reinigung des aus Holz erzeugten Papierabwassers, sowie zur Entfärbung des Papierabwassers herangezogen (Xiao 2004, Liu 2006, Lei 2006). In dieser Arbeit wird im Rahmen einer grundlegenden Forschung das Mikro-Elektrolyse-Verfahren (MEV) zur Vorbehandlung von Lignin im Abwasser aus Papierherstellung untersucht. Hierbei soll geklärt werden, in wieweit das MEV die biologische Abbaubarkeit des ligninhaltigen Abwassers verbessert und wie das MEV möglicherweise zu optimieren ist.

4.3 Material und Methoden

4.3.1 Abwasser und Versuchsanlage

4.3.1.1 Abwasser

Die Zusammensetzung des Mittelstufenabwassers ist der verdünnten Aufschlusslösung einer Schwarzlauge sehr ähnlich. Daher wird synthetisches Mittelstufenabwasser aus der Schwarzlauge für die Laborversuche verwendet. Die Schwarzlauge für die Laborversuche kommt aus der Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH & Co. KG in Blankenstein (Saale), in der Holz als Rohstoff zur Gewinnung von Zellstoff eingesetzt wird. Der Zellstoff wurde nach dem Sulfatverfahren hergestellt. Die wichtigsten Parameter der Schwarzlauge aus Blankenstein sind: CSB-Konzentration = ca. 380.000 mg/L und pH-Wert = ca. 13,3. Das synthetische Mittelstufenabwasser für die Laborversuche wird durch eine 20-fache und eine 125-fache Verdünnung der o.g. Schwarzlauge erzeugt. Die 20-fach verdünnte Schwarzlauge (Ausgangsprobe I) ist ähnlich einer dünnen Schwarzlauge in der Papierindustrie in China. Die 125-fach verdünnte Schwarzlauge (Ausgangsprobe II) entspricht dem Mittelstufenabwasser in der Papierindustrie in China.

4.3.1.2 Laborversuchsanlage

Die Versuchsanlage im Labormaßstab besteht aus zwei Behältern. Der vorgeschaltete Behälter (ca. 80 Liter) ist ein pH-Ausgleichsbecken zur pH-Wert-Regelung des Zulaufwassers, darin wird das Abwasser mit Schwefelsäure auf verschiedene pH-Werte zwischen 6 und 7 (im Vergleich mit der Ausgangsprobe) eingestellt. Danach fließt es in einen mit Eisenspänen gefüllten Festbettreaktor (etwa 40 Liter). Während der gesamten Aufenthaltszeit (8 Stunden) im Festbettreaktor wird das Papierabwasser durchgehend mittels Belüftungsdüsen grobbläsig belüftet. Stündlich wird eine Wasserprobe während des Betriebs genommen und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt, um die entstandenen Zwischenprodukte auszufällen. Die Laborversuchsanlage wird batchweise betrieben. In Abbildung 4-2 ist die Laborver-

suchsanlage schematisch dargestellt.

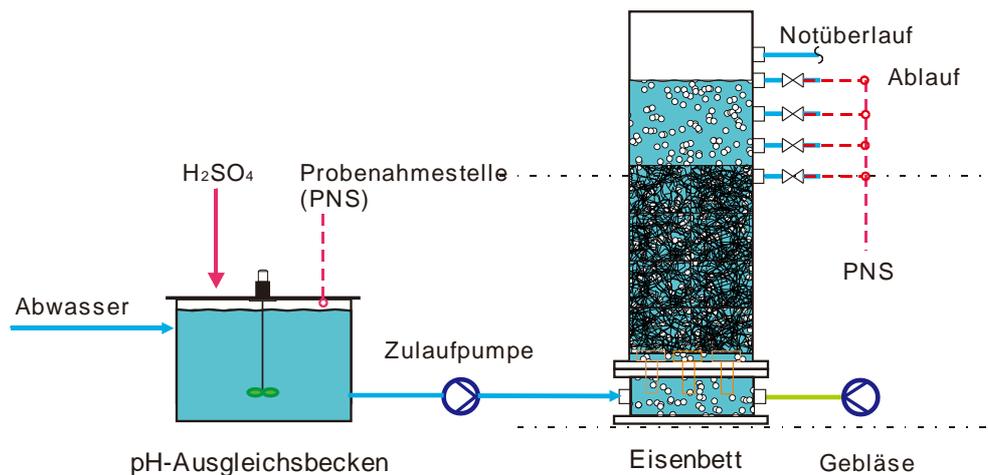


Abbildung 4-2: Laborversuchsanlage zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit des Papierabwassers

4.3.2 Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung

4.3.2.1 Versuchsprogramm

Um die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers aus der Zellstoffherstellung und der Papierproduktion zu verbessern, wurde die Versuchsanlage mit dem MEV im Labormaßstab in Betrieb genommen und optimiert. Es soll ein weitgehender BSB₅- und CSB-Abbau realisiert und gleichzeitig die biologische Abbaubarkeit mit dem MEV verbessert werden, um in den späteren halbtechnischen Versuchen in Qufu eine gute Abbaubarkeit zu erreichen.

Folgende Untersuchungen wurden während der Laborversuchszeit durchgeführt:

- ❖ Versuche zum Einfluss verschiedener Parametern auf die Reinigungsleistung (Abbaubarkeit):
Die verschiedenen Einflussfaktoren wie pH-Wert des Abwassers, hydraulische Aufenthaltszeit, Gelöst-Sauerstoffkonzentration im Reaktor etc. beeinflussen sehr stark die Wirksamkeit des MEVs. Aufgrund des Absetzverhaltens von Lignin im Papierabwasser und der Funktionsprinzipien des MEVs werden die Versuche in folgender Reihenfolge durchgeführt:
- Festlegung der pH-Werte des Zulaufs:
Für die Reaktion an der Elektrode gilt, je höher die Eduktkonzentration (H^+ -Konzentration und O_2 -Konzentration) im Reaktor ist, desto schneller läuft die Reaktion in Richtung der Endprodukte ab. Da die Lignine im Papierabwasser bei einem pH-Wert zwischen 6,0 bis 6,5 anfangen sich abzusetzen, wird der pH-Wert des Zulaufs auf 6 eingestellt. Zum Vergleich wird der Versuch zusätzlich mit einer Ausgangspro-

be und einer Probe mit einem pH-Wert von 7 durchgeführt.

- Festlegung der Zulaufkonzentration und Reaktionszeit im Reaktor:

Um die Investitionskosten einer realen Kläranlage zu reduzieren, werden eine kurze Reaktionszeit und eine hohe Zulaufkonzentration bei gleicher Schmutzfracht angestrebt, damit das Reaktorvolumen reduziert werden kann. Deshalb werden zur Überprüfung der Wirksamkeit des MEVs das Abwasser mit zwei verschiedenen CSB-Zulaufkonzentrationen (dünne Schwarzlauge und Mittelstufenabwasser) auf verschiedene Anfangs pH-Werte eingestellt. Die anschließende Reaktionszeit beträgt acht Stunden.

- Festlegung der Gelöst-Sauerstoffkonzentration im Reaktor:

Während der Mikroelektrolysereaktion spielt die Gelöst-Sauerstoffkonzentration nicht nur bei der Elektrodenreaktion sondern auch bei der Komplexbildungsreaktion eine sehr wichtige Rolle. Bei der Elektrodenreaktion kann nur mit ausreichend Sauerstoff das Endprodukt (Fe^{2+} , Fe^{3+} , OH^-) schnell und effektiv erzeugt werden. Bei der Komplexbildungsreaktion werden die Fe^{2+} und Fe^{3+} mit Sauerstoff und den aktiven Fällmitteln wie $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ erzeugt. Deshalb wird zur Überprüfung der Wirksamkeit der Gelöst-Sauerstoffkonzentration (DO) die Zulaufkonzentration und der pH-Werte im Reaktor festgelegt und vier verschiedene Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen (6,75 mg/L, 7,0 mg/L, 7,25 mg/L und 7,45 mg/L) eingestellt.

- ❖ Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit der Papierabwässer:

Die hauptsächliche Verschmutzung im Mittelstufenabwasser besteht aus Lignin und großen Mengen organischer Chlorverbindungen, so dass das Abwasser biologisch nur schwer abbaubar ist. Weiterhin wird untersucht, ob die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers durch das elektrochemische Behandlungsverfahren verbessert werden kann (maßgebender Parameter: BSB_5/CSB -Verhältnis).

Die mit dem elektrochemischen Behandlungsverfahren erzielten Ergebnisse werden mit einer chemischen Fällung (Flockungsmittel: z.B. Eisensalze, Aluminiumsalze) im Labormaßstab verglichen.

4.3.2.2 Probenahme und Analyseprogramm

Im Zu- und Ablauf der Mikro-Elektrolyse-Stufe werden Probenahmestellen eingerichtet. Die genommenen Wasserproben werden mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und abgesetzt. Anschließend wird das Klarwasser der Probe analysiert. Während des Betriebs werden sowohl die CSB- als auch die BSB_5 -Konzentration im Klarwasser stündlich gemessen.

4.4 Ergebnisse

Die Untersuchungen dienen der Verifizierung der in orientierenden Laborversuchen ermittelten Zusammenhänge bzgl. einer verbesserten biologischen Abbaubarkeit des Papierabwassers durch das Mikro-Elektrolyse-Verfahren (MEV). Es wurden sowohl Mittelstufenabwasser als auch dünne Schwarzlauge untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel zusammenfassend dargestellt.

4.4.1 Einfluss der Reaktionszeit und des pH-Wertes

Während der Reaktion wird die CSB-Konzentration stündlich bestimmt (in maximal 8 h Reaktionszeit), um die Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades ermitteln zu können. Die Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades des MEVs wird in den folgenden Abbildungen 4-3, 4-4, 4-5 und 4-6 dargestellt.

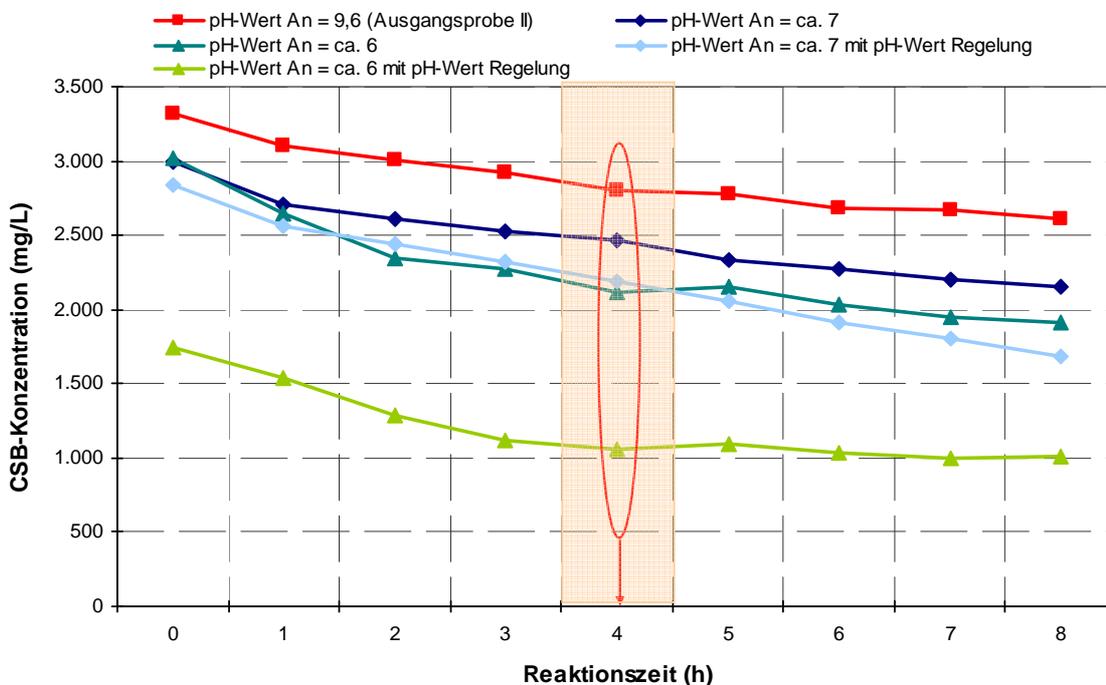


Abbildung 4-3: Veränderung der CSB-Konzentration des Mittelstufenabwassers

Anmerkung: pH-Wert An = Anfangs pH-Wert

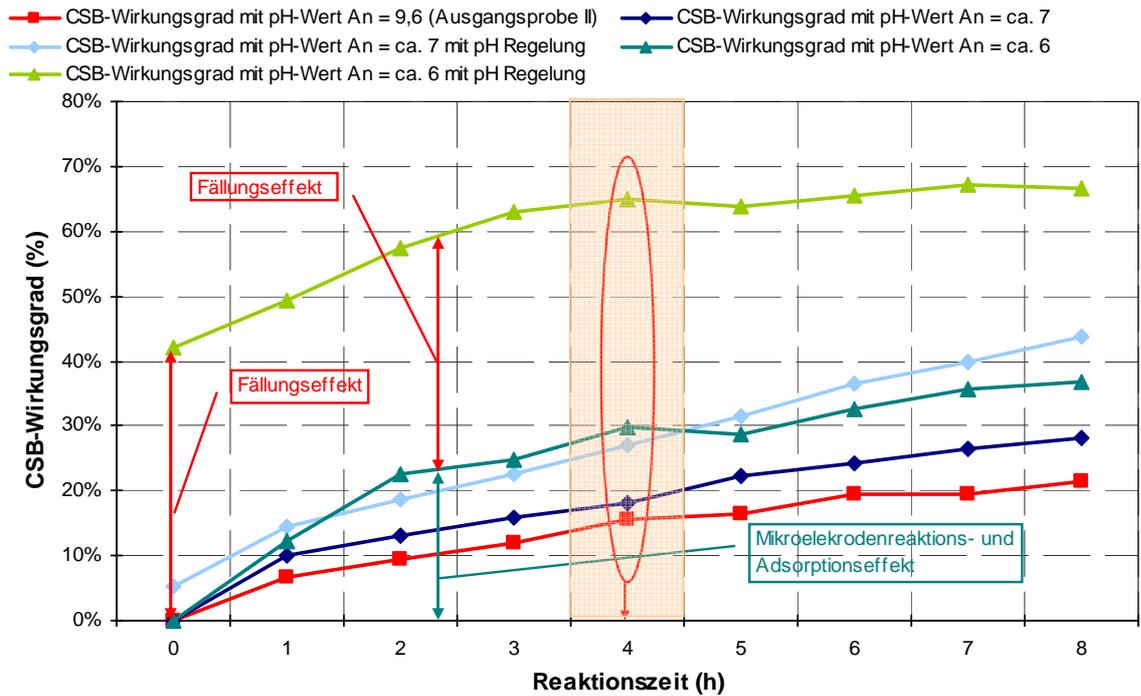


Abbildung 4-4: Veränderung der CSB-Wirkungsgrade des Mittelstufenabwassers

Anmerkung: pH-Wert An = Anfangs pH-Wert

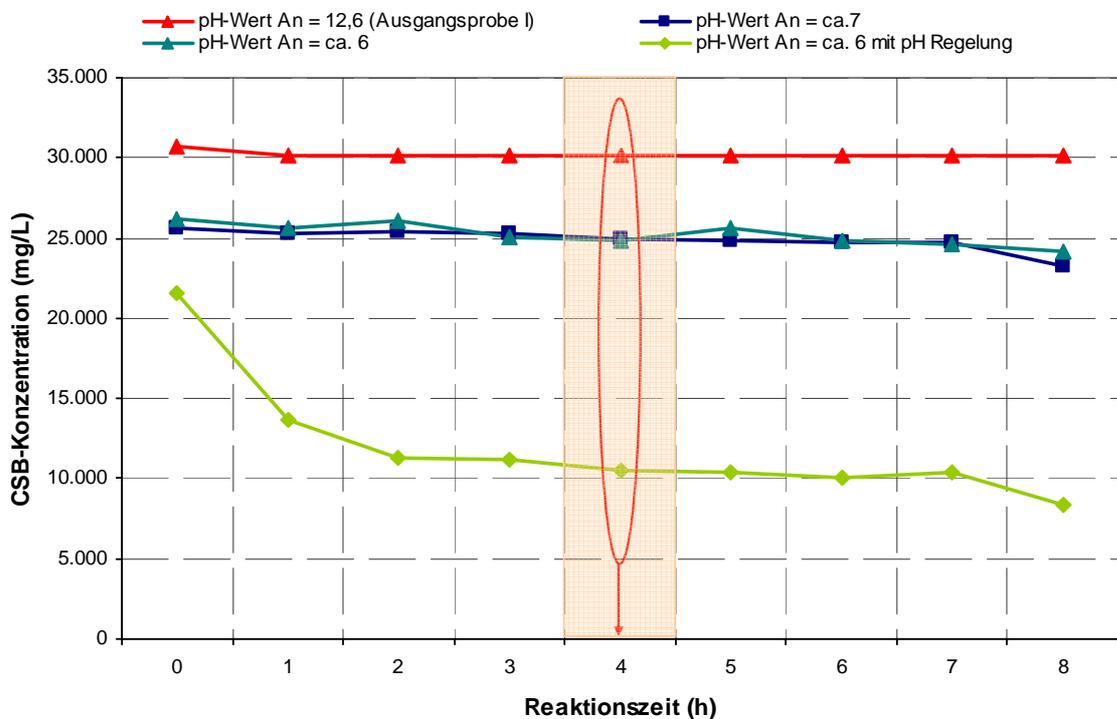


Abbildung 4-5: Veränderung der CSB-Konzentration der dünnen Schwarzlauge

Anmerkung: pH-Wert An = Anfangs pH-Wert

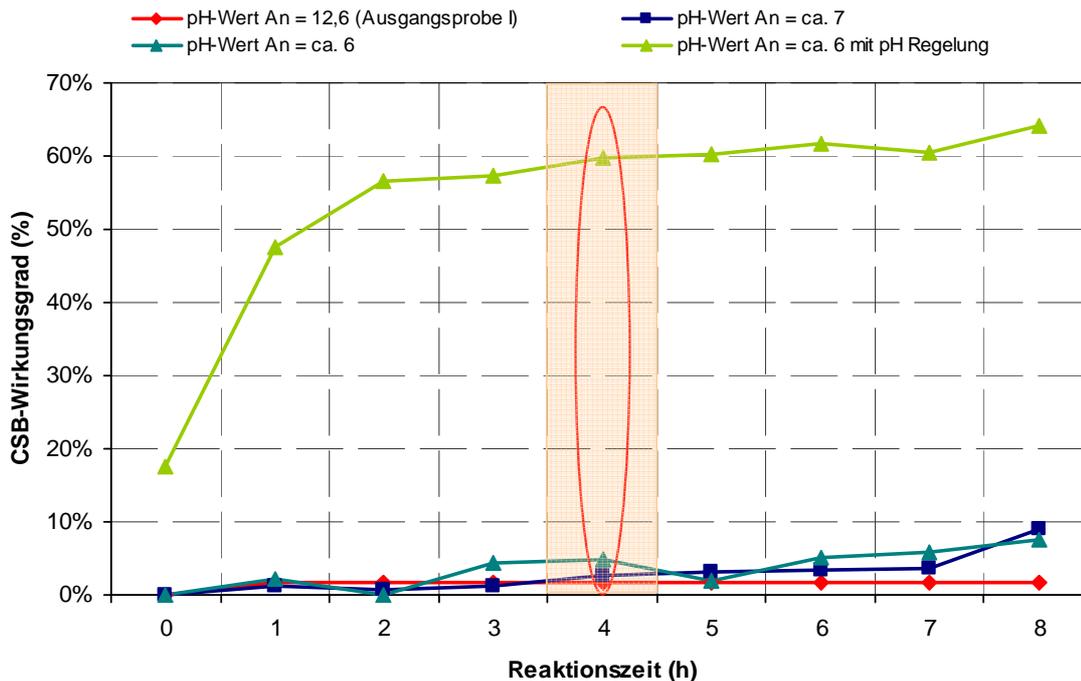


Abbildung 4-6: Veränderung der CSB-Wirkungsgrade der dünnen Schwarzlauge

Anmerkung: pH-Wert An = Anfangs pH-Wert

Aus den Abbildungen 4-3 und 4-5 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Reaktionszeit die CSB-Konzentration sowohl bei der Schwarzlauge als auch beim Mittelstufenabwasser langsam absinkt. Dies ist unabhängig von hohen oder niedrigen pH-Werten des Zulaufabwassers und der CSB-Zulaufkonzentration. Bei niedrigen pH-Werten sinkt jedoch die CSB-Konzentration des Zulaufs schneller ab als bei hohen pH-Werten. Weiterhin zeigen die Abbildungen, dass die CSB-Konzentrationen mit einer pH-Wert-Regelung viel niedriger sind als ohne pH-Wert-Regelung. Mit einer pH-Wert-Regelung sank die CSB-Konzentration bei niedriger Zulaufkonzentration von ca. 3.000 mg/L auf ca. 1.000 mg/L (bei pH-Wert Anfang = ca. 6), und bei hoher Zulaufkonzentration von ca. 30.000 mg/L auf ca. 10.000 mg/L (bei pH-Wert Anfang = ca. 6) ab.

Aus den Abbildungen 4-4 und 4-6 ist zu erkennen, dass mit einer niedrigen CSB-Zulaufkonzentration höhere CSB-Wirkungsgrade erzielt werden können als mit hohen CSB-Zulaufkonzentrationen. Nach der pH-Wert-Regelung stieg der CSB-Wirkungsgrad des Mittelstufenabwassers von ca. 25 % auf ca. 65 % an (bei pH-Wert Anfang = ca. 6, Aufenthaltszeit = 4 h). Bei der dünnen Schwarzlauge erhöhte sich der Wirkungsgrad von ca. 5 % auf ca. 60 % (bei pH-Wert Anfang = ca. 6, Aufenthaltszeit = 4 h). Weiterhin zeigen die Abbildungen, dass der CSB-Wirkungsgrad bei hoher Zulaufkonzentration deutlich höher ist als der bei niedriger Zulaufkonzentration.

Mit der pH-Wert-Regelung am Anfang der Reaktion ergibt sich ein sprunghafter Anstieg der Kurve mit der Zeit. Einerseits reagieren viele H^+ -Kationen (bei niedrigem pH-Wert im Zulauf) mit dem reichhaltig vorhandenen Sauerstoff im Abwasser an der Elektrode zum End-

produkt. Das Endprodukt Fe^{2+} -Kation oxidiert sofort, was bewirkt, dass viele neu erzeugte Fe^{3+} -Kation nach der pH-Wert-Regelung als Fällmittel die CSB-Konzentrationen stark reduzieren. Andererseits wird die Schmutzfracht durch Eisenspäne adsorbiert, da die Eisenspäne nach einer Belüftungszeit eine große Oberfläche besitzen.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Aufenthaltszeit im Mikro-Elektroyse Reaktor 4 Stunden betragen soll. Der Anfangs pH-Wert sollte auf ca. 6 eingestellt werden. Bei einer niedrigen Zulaufkonzentration kann ein hoher CSB-Wirkungsgrad erreicht werden.

4.4.2 Einfluss der Gelöst- Sauerstoffkonzentration

Die Veränderung der CSB-Wirkungsgrade bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen im Reaktor wird in folgender Abbildung 4-7 dargestellt.

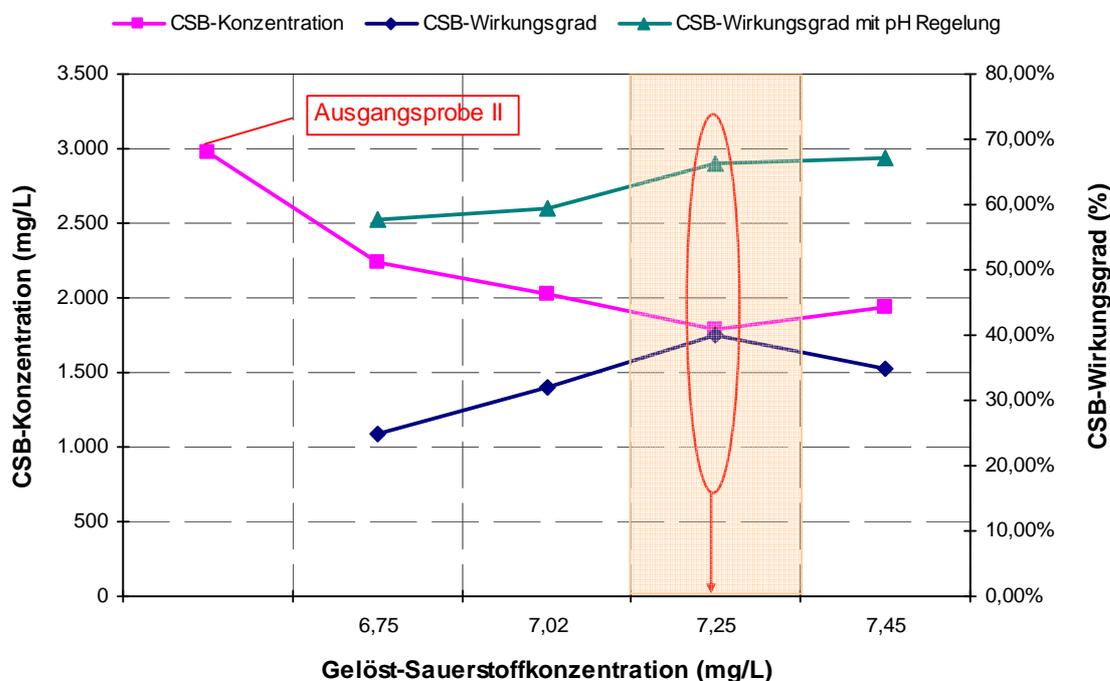


Abbildung 4-7: Veränderung der CSB-Wirkungsgrad mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (Reaktionszeit: 4 h; pH-Wert An = ca. 6,0),

Anmerkung: pH-Wert An = Anfangs pH-Wert

Aus Abbildung 4-7 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Belüftung (verschiedene Sauerstoffkonzentrationen von 6,75 mg/L bis 7,45 mg/L) im Reaktor die CSB-Konzentration absinkt. Der CSB-Wirkungsgrad steigt bis zu einer Gelöst-Sauerstoffkonzentration von 7,25 mg/L auf ca. 40 % an, danach sinkt der CSB-Wirkungsgrad bei zunehmender Gelöst-Sauerstoffkonzentration auf ca. 35 % ab, da bei starke Belüftung die organischen Verbindungen nur schwer von den Eisenspänen adsorbiert werden (zu hohe Turbulenz). Als optimale Gelöst-Sauerstoffkonzentration im MEV- Reaktor hat sich 7,25 mg/L herausgestellt.

4.4.3 Veränderung der biologischen Abbaubarkeit

In Abbildungen 4-8 und 4-9 sind die Veränderungen der CSB-Konzentration, der BSB₅-Konzentration und der BSB₅/CSB-Verhältnisse zwischen Zu- und Ablauf der Laborversuchsanlage dargestellt.

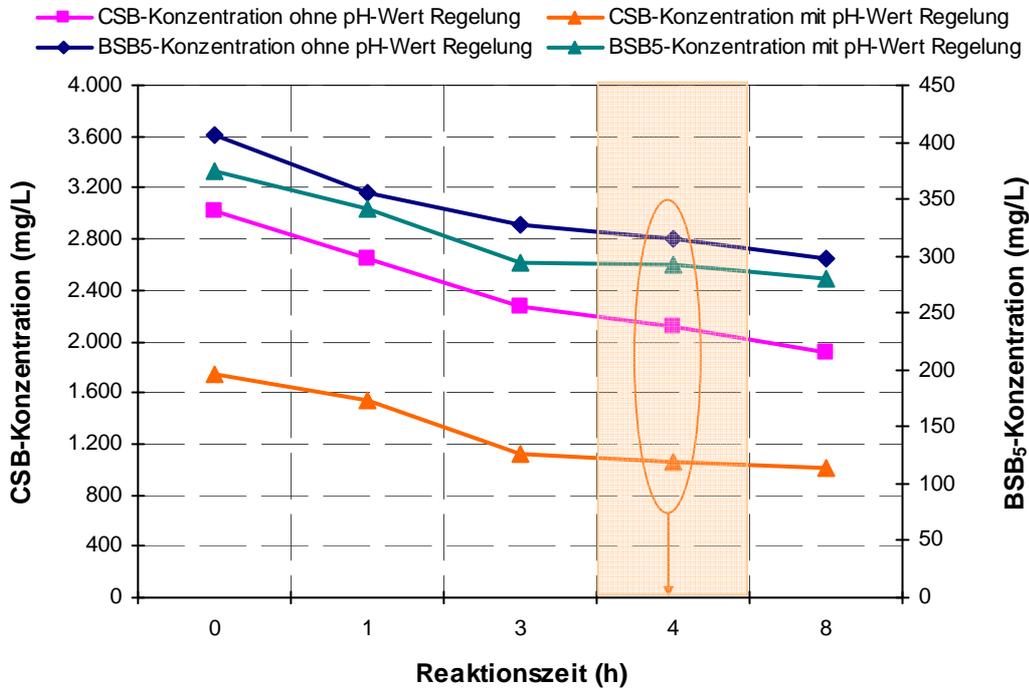


Abbildung 4-8: Veränderung der CSB- und BSB₅-Konzentration der Mittelstufenabwasser des MEVs (pH-Wert An = ca. 6,0)

Anmerkung: pH-Wert An = Anfangs pH-Wert

Abbildungen 4-8 zeigt, dass während der Belüftung die BSB₅- und CSB-Konzentrationen absinken. Mit einer Regelung des pH-Wertes sinken die BSB₅- und CSB-Konzentration stärker ab als ohne pH-Wert-Regelung. In Abbildung 4-9 ist die Veränderung des BSB₅/CSB-Verhältnisse während der Belüftungszeit dargestellt.

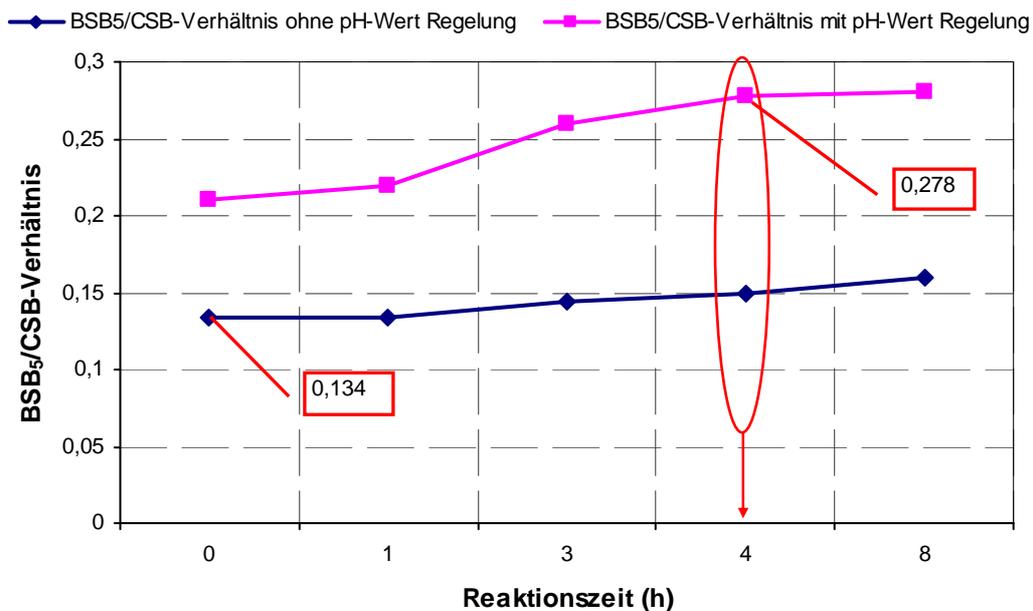


Abbildung 4-9: Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse des Mittelstufenabwassers des MEVs (pH-Wert An = ca. 6,0)

Anmerkung: pH-Wert An = Anfangs pH-Wert

Abbildung 4-9 zeigt, dass mit zunehmender Reaktionszeit das BSB₅/CSB-Verhältnis leicht ansteigt. Mit einem pH-Wert von ca. 6 steigt das BSB₅/CSB-Verhältnis von 0,13 auf 0,28 an, was eine Reaktionszeit von 8 Stunden beansprucht. Verkürzt man die Reaktionszeit auf die obengewählten 4 Stunden, beträgt das BSB₅/CSB-Verhältnis mit einer pH-Wert Regelung 0,278. Dies bedeutet, dass sich das BSB₅/CSB-Verhältnis mit dem MEV verbessert hat.

4.4.4 Vergleich des MEV Verfahrens mit der chemischen Fällung

Die Versuchsergebnisse der Vorbehandlung des Abwassers mit dem MEV zeigen, dass die CSB-Wirkungsgrade des MEVs ohne pH-Wert-Regelung ca. 30 % (bei optimalen Bedingungen: Aufenthaltszeit = 4 h, Anfangs-CSB-Konzentration ca. 3.000 mg/L, Sauerstoffkonzentration = 7,25 mg/L) betragen. Mit einer pH-Wert-Regelung steigt der CSB-Wirkungsgrad von ca. 30 % auf ca. 65 % an, da während der pH-Wert-Regelung viele aktive Fe³⁺- und Fe²⁺-Kationen als Fällmittel (Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, [Fe(H₂O)₅OH]⁺, [Fe(H₂O)₅OH]²⁺ und [Fe(H₂O)₄(OH)₂]⁺) wirken.

4.4.4.1 Material und Messgeräte zum Fällungstest

Zum Vergleich der Wirkungsweise des MEVs werden Fälltests mit verschiedenen Fällmitteln durchgeführt. In Abbildung 4-10 ist die eingesetzte Jar-Test-Anlage dargestellt.

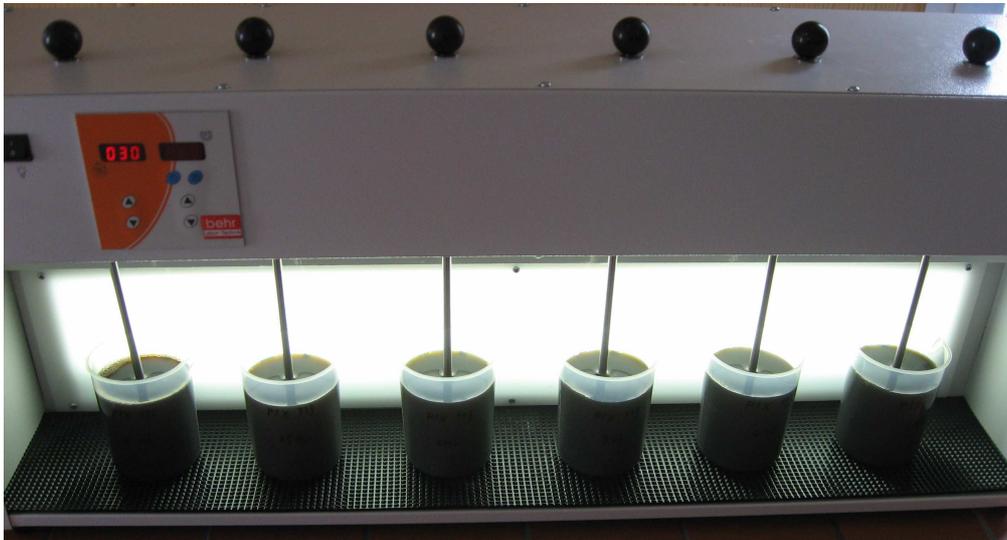


Abbildung 4-10: Laborversuchsanlage zum Fällungstest

In Tabelle 4-2 sind die Abwasserparameter, Messgeräte sowie die Fällmittel zusammengestellt.

Tabelle 4-1: Abwasserparameter und Fällmittel

Abwasser	pH-Wert		ca. 10
	CSB-Konzentration		ca. 3.000 mg/L
Fällmittel	PIX-111	Wirksubstanz	FeCl ₃
		Konzentration	3,75 x 10 ⁻³ mol/mL
		pH-Wert	1
	PIX-113	Wirksubstanz	Fe ₂ (SO ₄) ₃
		Konzentration	1,575 x 10 ⁻³ mol/mL
		pH-Wert	0
	PAX-XL9	Wirksubstanz	Polyaluminiumchloridsulfatlösung (PAC) [Al ₂ (OH) _n Cl _{6-n} x H ₂ O] _m (m ≤ 10, n = 1-5)
		Konzentration	2,0 x 10 ⁻³ mol/mL
		pH-Wert	2,5

4.4.4.2 Durchführung der Fälltests

Die Abwasserproben (500 mL) werden in einen Glasbecher gefüllt und anschließend mit drei Fällmitteln mit unterschiedlicher Dosierung versetzt. Die Proben werden kontinuierlich gerührt. In den ersten Minuten werden die Wasserproben mit einer Geschwindigkeit von 120 r/min und anschließend 20 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 30 r/min gerührt. Nach dem Rühren lässt man die Wasserproben 45 Minuten absetzen und anschließend werden die CSB-Konzentration und der pH-Wert des Klarwassers gemessen.

4.4.4.3 Versuchsergebnisse:

- ❖ Veränderung der pH-Werte und der CSB-Konzentration des Abwassers

Während der Dosierung sinken die pH-Werte des Abwassers ab, wobei die CSB-Konzentration mit Fällmitteln stärker absinkt als ohne. In den Abbildungen 4-11 bis 4-14 sind die Änderungen der pH-Werte und der CSB-Konzentrationen mit und ohne Fällmittel sowie mit unterschiedlichen Fällmitteln bei verschiedener Dosiermenge dargestellt.

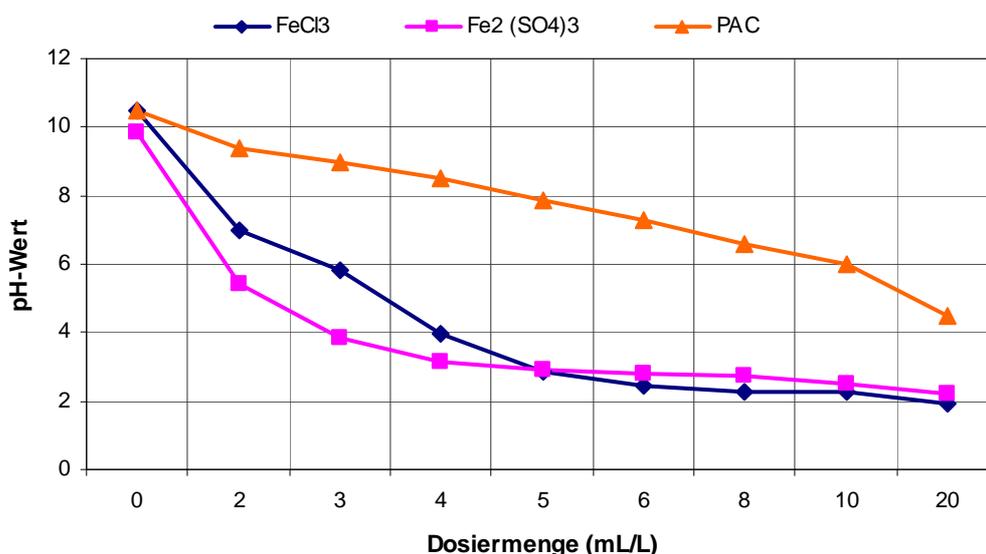


Abbildung 4-11: Veränderung der pH-Werte mit zunehmender Dosiermenge der Fällmitteln

Anmerkung: „mL/L“ = mL Fällmittel pro Liter Abwasser

Mit sinkendem pH-Wert reduziert sich der Ligningehalt im Abwasser, da die eingesetzten Fällmittel sauer reagieren und zu einer Absenkung des pH-Wertes im Abwasser führen. Auf Grund dessen wurde mittels Zugabe von H_2SO_4 untersucht, welchen Effekt die pH-Wert Absenkung auf die CSB-Konzentration hat.

Abbildungen 4-12 bis 4-14 zeigen den Vergleich der CSB-Reduktion zwischen H_2SO_4 -Dosierung und den unterschiedlichen Fällmitteln.

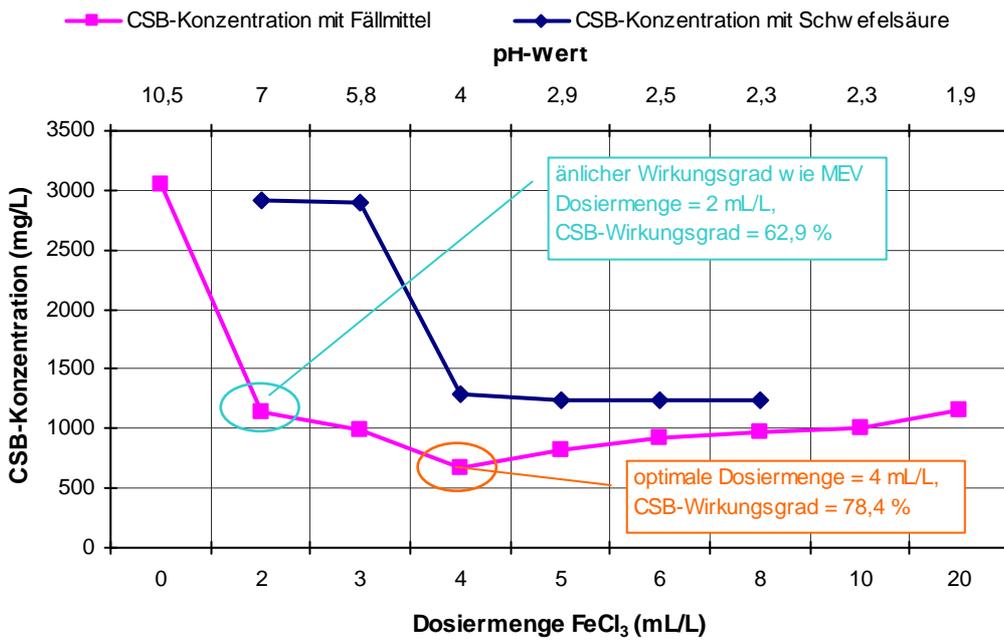


Abbildung 4-12: Veränderung der CSB-Konzentration mit und ohne Fällmittel (FeCl₃)

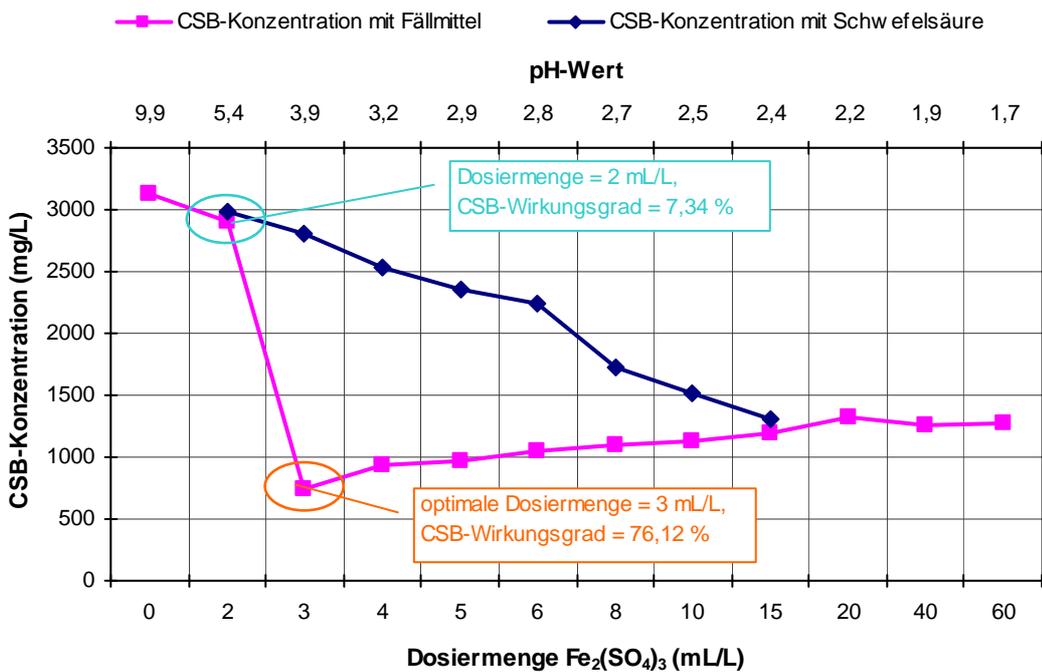


Abbildung 4-13: Veränderung der CSB-Konzentration mit und ohne Fällmittel (Fe₂(SO₄)₃)

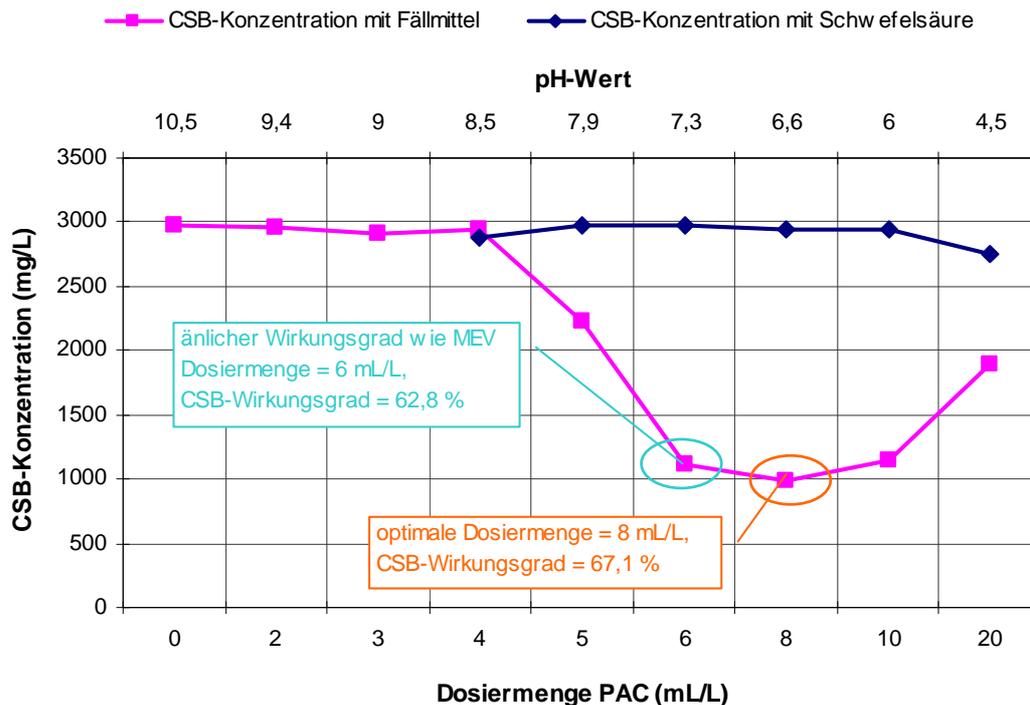


Abbildung 4-14: Veränderung der CSB-Konzentration mit und ohne Fällmittel (PAC)

Die Abbildungen 4-11 bis 4-14 zeigen, dass durch FeCl_3 -Zugabe der pH-Wert von 10,46 auf 1,93 und die CSB-Konzentration von 3.050 mg/L auf 662 mg/L absinken. Durch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Zugabe sinkt der pH-Wert von 9,85 auf 2,2 und die CSB-Konzentration von 3.132 mg/L auf 748 mg/L ab. Im Gegensatz dazu wird durch PAC-Zugabe der pH-Wert von 10,46 auf 4,5 und die CSB-Konzentration von 2.980 mg/L auf 980 mg/L reduziert.

❖ Veränderung des CSB-Wirkungsgrades

Mit zunehmender Dosiermenge an Fällmitteln steigt der CSB-Wirkungsgrad an. Der CSB-Wirkungsgrad mit Fällmittel ist erwartungsgemäß höher als ohne Fällmittel. In den Abbildungen 4-15 bis 4-17 ist die Veränderung des CSB-Wirkungsgrades mit und ohne Fällmittel dargestellt.

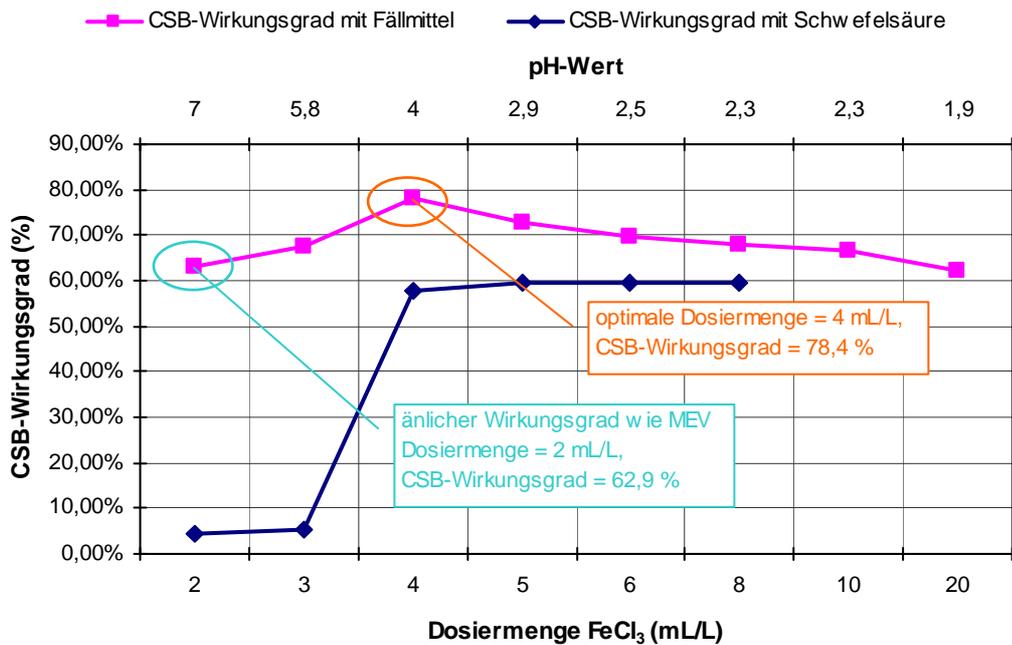


Abbildung 4-15: Veränderung des CSB-Wirkungsgrads mit und ohne Fällmittel (FeCl₃)

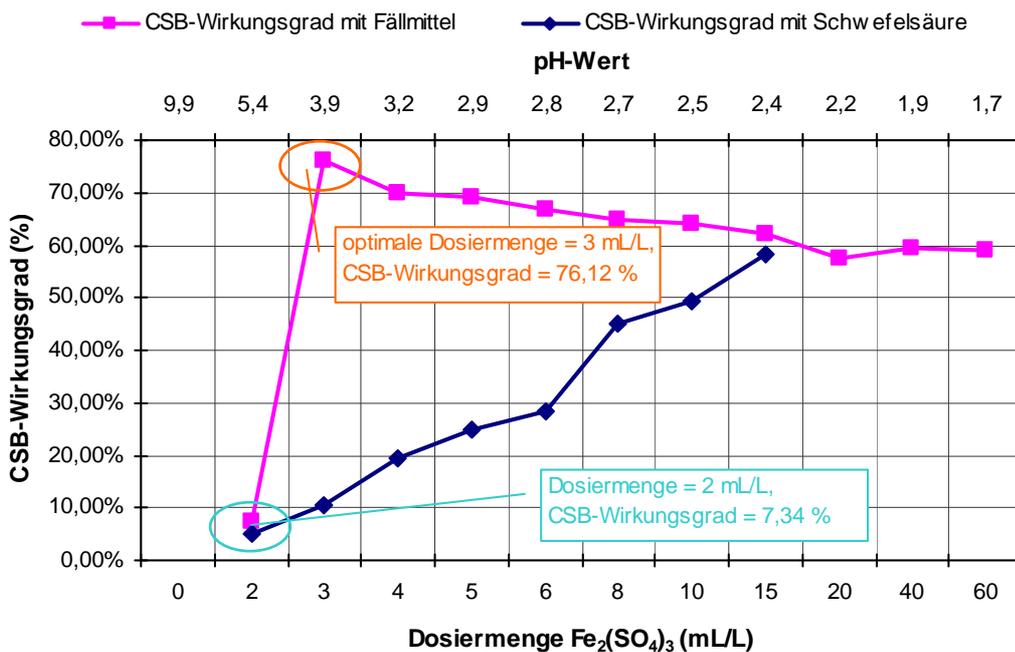


Abbildung 4-16: Veränderung des CSB-Wirkungsgrads mit und ohne Fällmittel (Fe₂(SO₄)₃)

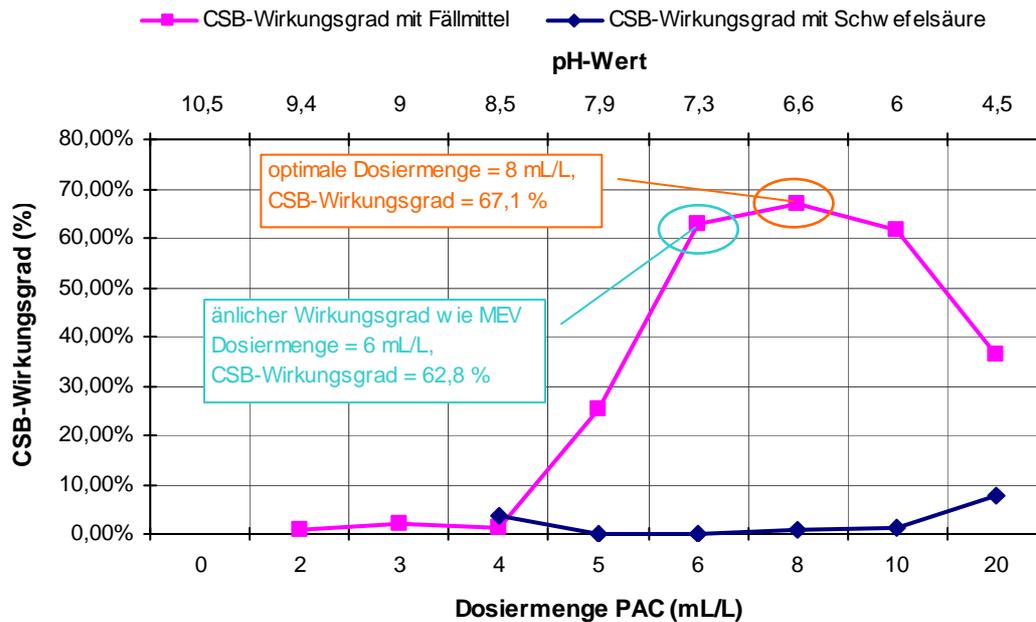


Abbildung 4-17: Veränderung des CSB-Wirkungsgrads mit und ohne Fällmittel (PAC)

Die Abbildungen 4-15, 4-16 und 4-17 zeigen, dass mit FeCl_3 der CSB-Wirkungsgrad von 62,9 % auf 78,4 % ansteigt. Danach nimmt er von 78,4 % auf 62 % ab. Mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ steigt der CSB-Wirkungsgrad von 7,34 % auf 76,12 % an. Anschließend fällt der CSB-Wirkungsgrad von 76,12 % auf 59,1 % ab. Mit PAC-Zugabe erhöht sich der CSB-Wirkungsgrad von 0,7 % auf 67,1 %. Danach nimmt er von 67,1 % auf 36,4 % ab. Aus technischer sowie wirtschaftlicher Sicht ist $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ das beste Fällmittel (siehe Abbildungen 4-15, 4-16, 4-17 und 4-19).

4.5 Zwischenzusammenfassung I und Schlussfolgerung I

Die Versuchsergebnisse der Laborversuche zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit des Papierabwassers mit dem MEV im Vergleich zu Fälltests werden wie folgt zusammengefasst:

❖ Ergebnisse des MEVs

- Die optimalen Betriebsparameter des MEVs sind: Reaktionszeit = 4 h, Anfangs-pH-Wert = ca. 6, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 7,25 mg/L. Mit den genannten optimalen Betriebsparametern konnte ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 65 % erreicht werden.
- Das BSB_5/CSB -Verhältnis konnte von ca. 0,13 auf ca. 0,28 gesteigert werden. Das BSB_5/CSB -Verhältnis ist mit einer pH-Wert-Regelung höher als ohne, so dass eine pH-Wert-Regelung empfohlen wird.

❖ Ergebnisse der Fälltests

- bestes Fällungsmittel: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
- optimale Bedingungen für $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: Dosiermenge = 3,0 mL/L, pH-Wert = 3,9, CSB-Wirkungsgrad = 76,1 %,
- BSB_5/CSB -Verhältnis wird durch Fällung nicht verändert.

❖ Vergleich des MEVs mit der Fällung

- Das BSB_5/CSB -Verhältnis mit MEV wurde verbessert (von ca. 0,13 auf ca. 0,28). Bei der Fällung wird das BSB_5/CSB -Verhältnis nicht verändert.
- Unter jeweils optimalen Bedingungen ist der CSB-Wirkungsgrad mit Fällmitteln höher als mit MEV (siehe Abbildung 4-18).

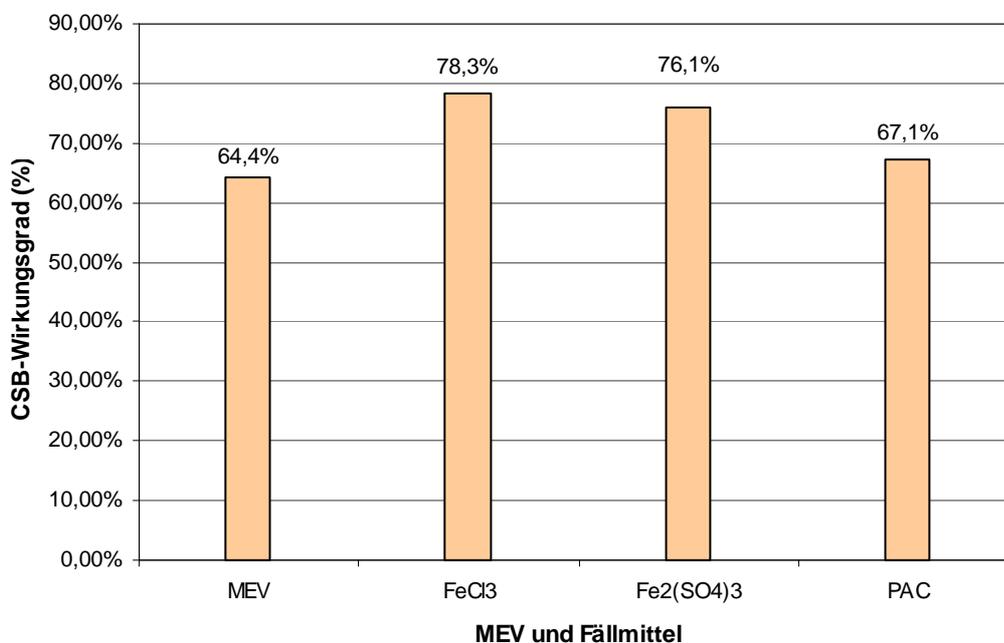


Abbildung 4-18: CSB-Wirkungsgrad des MEVs und der Fällung

- Die Chemikalienkosten des MEVs sind deutlich niedriger als bei der Fällung ($0,115 \text{ €/m}^3 \text{ Abwasser} < 0,45 \text{ €/m}^3 \text{ Abwasser}$ ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ unter optimalen Bedingungen)). Hinsichtlich des CSB-Wirkungsgrades liegen die Chemikalienkosten des MEVs noch niedriger als bei Fällmitteln ($0,115 \text{ €/m}^3 \text{ Abwasser} < 0,432 \text{ €/m}^3 \text{ Abwasser}$ (PAC)). In Abbildung 4-19 sind die Chemikalienkosten zur Abwasserbehandlung von MEV und Fällmitteln dargestellt.

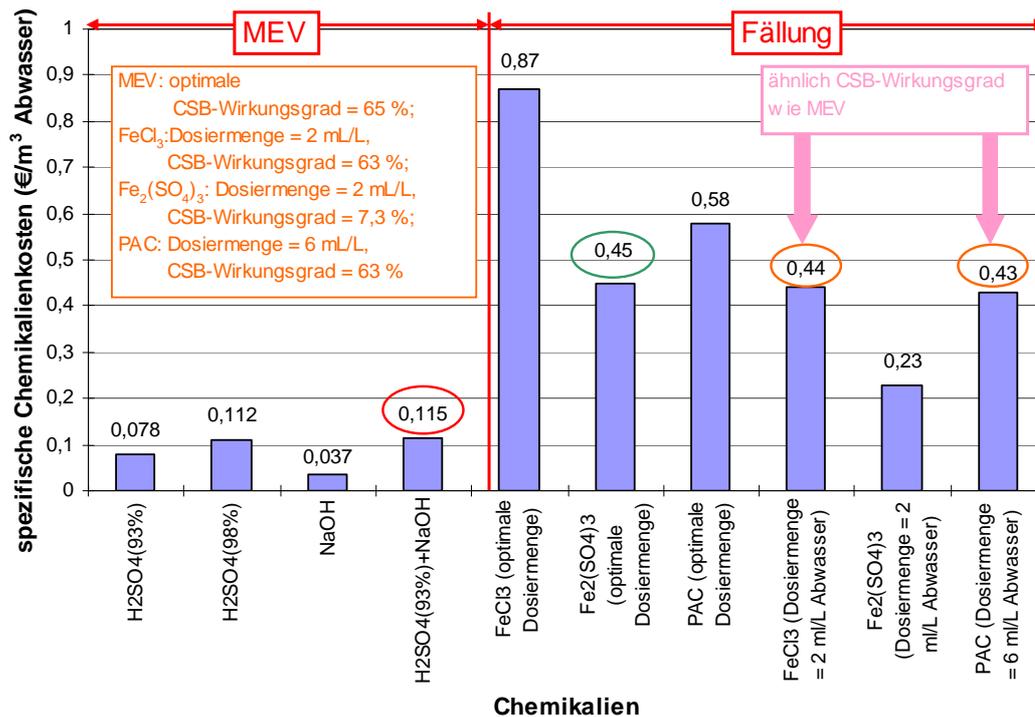


Abbildung 4-19: Chemikalienkosten von MEV und Fällmittel zur Abwasserbehandlung (Preis von Schwefelsäure und Lauge: China, Jahr 2008; Preis von Fällmittel: Firma KEMIRA Deutschland, Jahr 2008)

4.6 Untersuchung der Adsorptionsleistung des MEVs (Labormaßstab)

4.6.1 Allgemeines

Infolge der Belüftung des MEVs wird die Oberfläche der Eisenspäne vergrößert, wodurch die Eisenspäne langsam in ein poröses Adsorbens umgewandelt werden. Zur Feststellung der Adsorptionsleistung der Eisenspäne wurden Adsorptionsversuche durchgeführt.

Mit Adsorptionsverfahren werden Ionen, anorganische Substanzen oder schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen im Abwasser vom Adsorbens (Eisenspänen) adsorbiert. Die wesentlichen Einflussparameter während der Adsorption sind die Oberfläche des Adsorbens, sowie die Löslichkeit des Adsorptivs. Außerdem beeinflussen der pH-Wert, die Wassertemperatur und die Löslichkeit die Adsorptionsgeschwindigkeit. Bei der Adsorption handelt es sich um die Anreicherung von gelösten Verschmutzungen an der Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper durch Physisorption oder Chemisorption. Bei der Physisorption sind nur van der Waal'sche Kräfte wirksam. Die adsorbierten Moleküle werden dabei allenfalls polarisiert, bleiben aber erhalten. Bei der Chemisorption gleichen die Bindungen eher chemischen Bindungen und es kann zu einem Zerfall der adsorbierenden Moleküle kommen.

Der Vorgang der Adsorption wird durch verschiedene theoretische Modelle (Isothermen) beschrieben. Die wichtigsten drei Modelle sind Langmuir'sche-Adsorptionsisotherme, Brun-aur, Emmett und Teller (BET)-Adsorptionsisotherme sowie die Freundlich-Adsorptionsisotherme. Bei der Abwasserbehandlung wird vorrangig die Freundlich-Adsorptionsisotherme herangezogen:

$$y = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

y = adsorbierte Menge (mg/g);

K und n = systemspezifische Konstanten;

c = Konzentration des Adsorptiv (mg/L).

Um die systemspezifischen Konstanten k und n zu bestimmen, wird die Freundlich-Adsorptionsisotherme logarithmiert:

$$\log_{10} y = \log_{10} \left(\frac{(c_0 - c)}{m} \right) = \log_{10} k + \frac{1}{n} \log_{10} c$$

c₀ = Zulaufkonzentration des Adsorptivs (mg/L);

m = spez. Masse des Adsorbens (g/L);

C = Konzentration des Adsorptivs (mg/L).

Durch eine grafische Auftragung können die systemspezifischen Konstanten k und n bestimmt werden.

4.6.2 Material und Methoden

Um die Adsorptionskapazität des CSBs an Eisenspänen zu bestimmen, werden Eisenspäne in eine Papierabwasserprobe gegeben. Nach einiger Zeit ist eine messbare Menge des CSBs an den Eisenspänen adsorbiert, wodurch sich die Konzentration des Zulaufabwassers reduziert. Durch Vergleich der CSB-Konzentration vor und nach der Adsorption kann die Menge des adsorbierten CSBs bestimmt werden, woraus sich die spezifische Oberfläche der Eisenspäne berechnen lässt.

❖ Abwasserprobe und Eisenspäne

Die Abwasserprobe wird zuerst abgesetzt und die CSB-Konzentration des Klarwassers bestimmt. Anschließend werden insgesamt 10 Verdünnungen hergestellt (400 ml, von 50 %, 55 %, 60 % bis 95 % der Originalkonzentration der Probe (Originale CSB-Konzentration der Probe beträgt 673 mg/L) und die CSB-Konzentration der verdünnten Proben bestimmt.

Ölverschmutzungen werden mit Hilfe von Spülmittel von den Roh-Eisenspänen entfernt;

anschließend werden sie mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen um den Rost zu entfernen und anschließend 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet.

❖ Methode

Teil I: Bestimmung der Adsorptionskapazität

Zuerst werden 3 Erlenmeyer-Kolben mit je 400 mL Wasserprobe (100 % CSB-Konzentration: 673 mg/L) befüllt. Danach wird in die Kolben 25 Gramm, 50 Gramm und 75 Gramm getrocknete Eisenspäne eingefüllt und sie werden verschlossen.

Gleichzeitig wird in 3 andere Erlenmeyer-Kolben je 400 mL Wasserprobe (100 %, 75 % und 50 % CSB-Konzentration → 673 mg/L, 505 mg/L und 337 mg/L) dosiert, 25 Gramm getrocknete Eisenspäne eingefüllt und sie werden ebenso verschlossen.

Die Kolben werden in einen Schüttler gelegt und fixiert. Nach jeweils 10 Minuten wird die CSB-Konzentration der Proben bestimmt.

Der Wirkungsgrad und die Adsorptionskapazität werden nach folgender Formel berechnet:

$$y = \frac{(C_0 - C)}{M} V$$

y = adsorbierte Menge (mg/g);

c₀ = Zulaufkonzentration des Adsorptivs (mg/L);

m = spez. Masse des Adsorbens (g/L);

V = Volumen der Proben (L);

C = Konzentration des Adsorptivs (mg/L).

Teil II: Bestimmung der Freundlich-Adsorptionsisotherme

Um die Adsorptionsisotherme der Eisenspäne zu bestimmen, werden bei Raumtemperatur in 11 Erlenmeyer-Kolben jeweils 400 mL Wasserprobe (mit bekannter 50 %, 55 %, 60 %, 95 % bis 100 % der Originalkonzentration) dosiert. Die CSB-Konzentrationen der Proben betragen: 673 mg/L, 639 mg/L, 606 mg/L, 572 mg/L, 538 mg/L, 505 mg/L, 471 mg/L, 437 mg/L, 404 mg/L, 370 mg/L und 337 mg/L. Anschließend werden in jeden Kolben 25 Gramm getrocknete Eisenspäne eingefüllt und verschlossen. Die Kolben werden in die Schüttelmaschine gelegt und fixiert. Nach 60 Minuten wird die CSB-Konzentration der Proben bestimmt. Mit der oben genannten Freundlich-Gleichung ergibt sich ein Graph, in dem log₁₀(y) gegen log₁₀(c) aufgetragen wird und eine Gerade daraus resultiert. Danach können die systemspezifischen Konstanten k und n berechnet werden. Mit dem Freundlich empirischen Adsorptionisotherm kann die Adsorptionskapazität der Eisenspäne bei dem MEV bestimmt werden.

4.6.3 Ergebnisse des Teil I

4.6.3.1 Veränderung der CSB-Konzentration

In Abbildung 4-20 ist die Veränderung der CSB-Konzentrationen von drei verschiedenen Zulaufkonzentrationen dargestellt, wobei die 75 %ige und 50 %ige Lösung verdünnte Proben der Original-Probe sind.

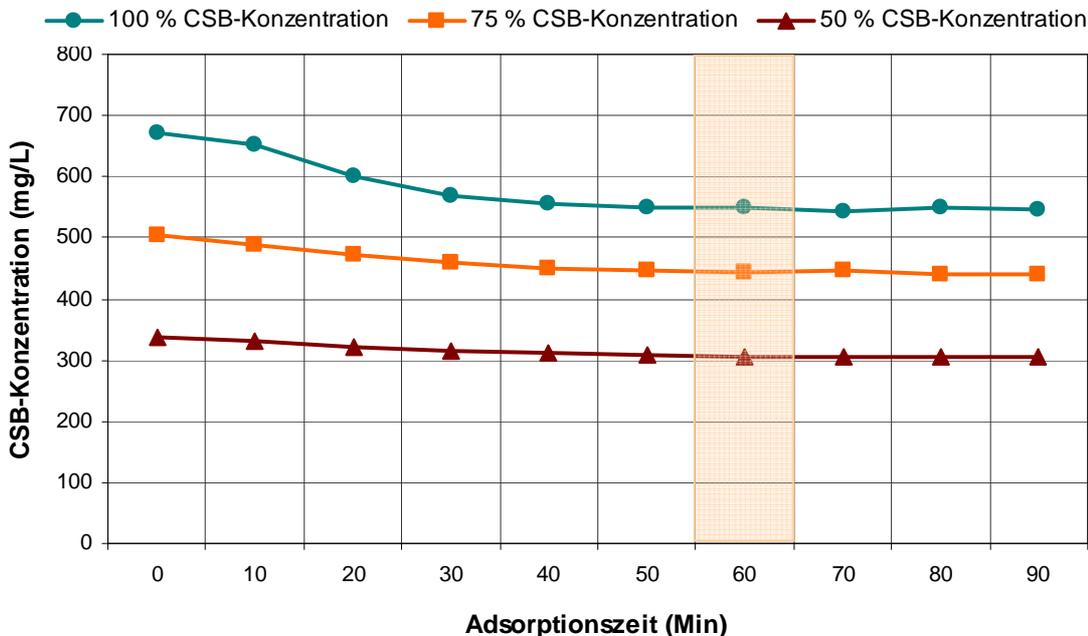


Abbildung 4-20: Veränderung der CSB-Konzentration während der Adsorption der Eisenspäne (Dosiermenge: 25 Gramm)

Abbildung 4-20 zeigt, dass das Adsorptionsgleichgewicht nach ca. 50 Minuten erreicht wurde. Unter folgenden Versuchsbedingungen (CSB-Zulaufkonzentration = 673 mg/L, Schüttelzeit = 50 Minuten, Dosiermenge der Eisenspäne = 25 Gramm, Temperatur = Raumtemperatur) kann die CSB-Konzentration von 673 mg/L auf 550 mg/L reduziert werden. Der CSB-Wirkungsgrad der Adsorption beträgt somit ca. 15 %.

4.6.3.2 Einfluss der CSB-Konzentration des Abwassers

Mit zunehmender CSB-Konzentration steigt die Adsorptionskapazität der Eisenspäne an. In Abbildung 4-21 ist die Veränderung der Adsorptionskapazität von Proben mit unterschiedlichen CSB-Konzentrationen (verdünnte Original-Proben) dargestellt.

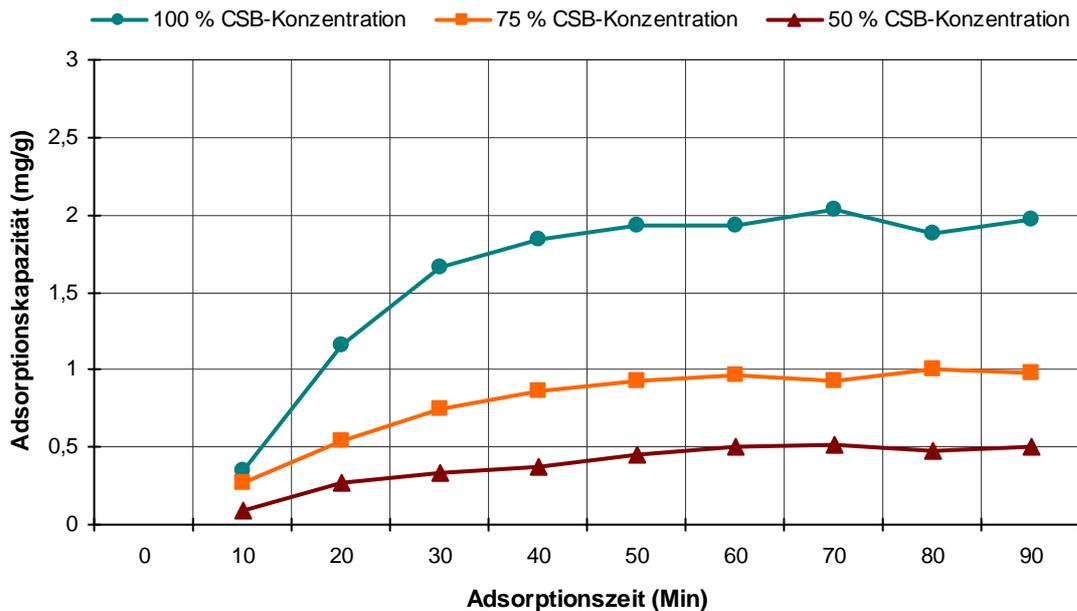


Abbildung 4-21: Adsorptionskapazität der Eisenspäne mit verschiedener CSB-Konzentration

Abbildung 4-21 zeigt, dass die Adsorptionskapazität der Eisenspäne mit 100 % CSB-Konzentration von 0,35 mg/g auf 1,95 mg/g ansteigt. Mit 75 % CSB-Konzentration steigt die Adsorptionsmenge der Eisenspäne von 0,25 mg/g auf 0,93 mg/g und mit 50 % CSB-Konzentration von 0,1 mg/g auf 0,5 mg/g. Mit 100 % CSB-Konzentration werden ca. 50 Minuten, mit 75 % CSB-Konzentration ca. 60 Minuten und mit 50 % CSB-Konzentration ca. 70 Minuten benötigt, bis die maximale Kapazität erreicht ist. Die CSB-Konzentration wird durch die Adsorptionseffekte der Eisenspäne stark beeinflusst. Je höher die CSB-Zulaufkonzentration im Abwasser, desto schneller wird das Adsorptionsgleichgewicht erreicht.

4.6.3.3 Einfluss der Dosiermenge des Adsorbens

Mit zunehmender Dosiermenge des Adsorbens steigt die Adsorptionskapazität der Eisenspäne an. Bis zu einem bestimmten Adsorptionspunkt wird die Adsorptionsmenge nur wenig verändert. In Abbildung 4-22 ist die Veränderung der Adsorptionskapazität bei verschiedenen Dosiermengen des Adsorbens dargestellt.

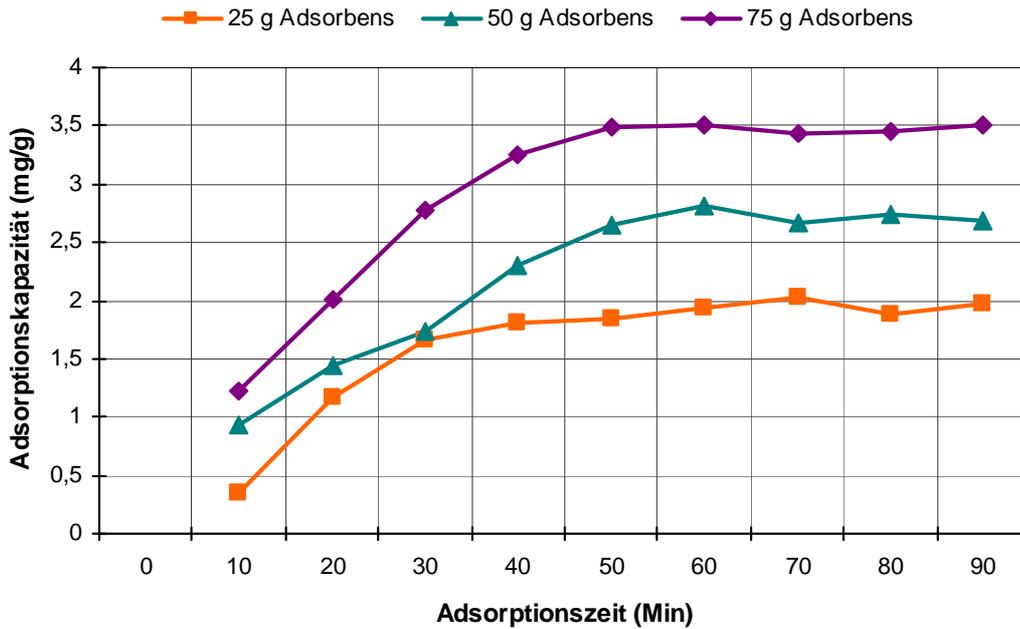


Abbildung 4-22: Adsorptionskapazität mit verschiedenen Dosiermenge des Adsorbens (Eisenspäne)

Abbildung 4-22 zeigt, dass die Adsorptionskapazität der Eisenspäne mit 25 Gramm Eisenspäne von 0,35 mg/g auf 1,95 mg/g ansteigt. Mit 50 Gramm Eisenspäne steigt die Adsorptionskapazität der Eisenspäne von 0,93 mg/g auf 2,80 mg/g und mit 75 Gramm von 1,23 mg/g auf 3,50 mg/g. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass je mehr Adsorbens dosiert wird, umso mehr organische Verbindungen können adsorbiert werden.

4.6.4 Ergebnisse des Teil II

4.6.4.1 Adsorptionsisotherme nach der Freundlich-Gleichung

In der Abbildung 4-23 ist die Adsorptionsisotherme mit Hilfe der Freundlich-Gleichung dargestellt.

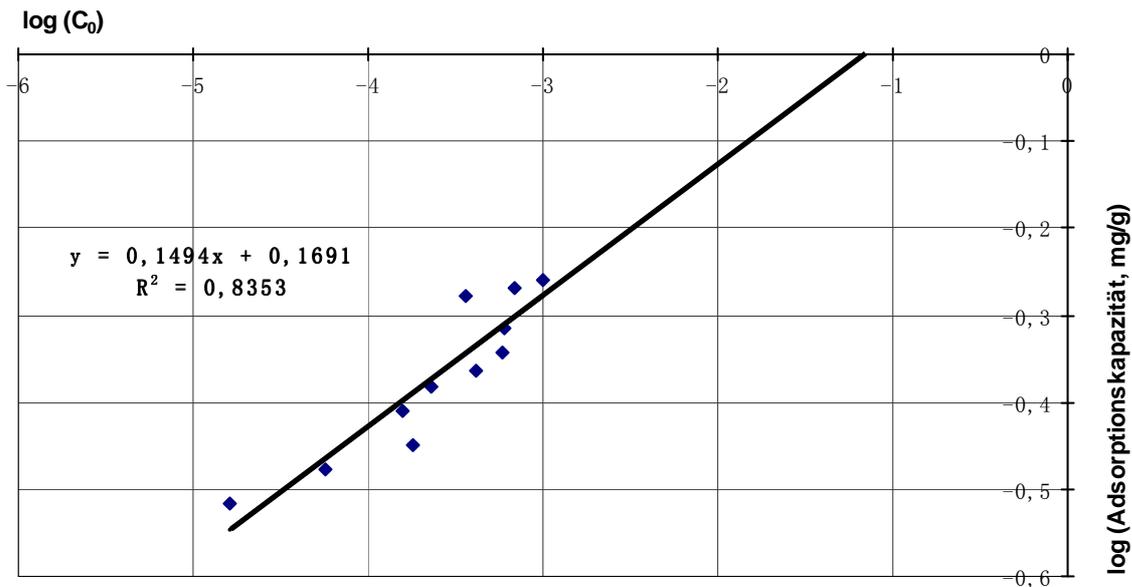


Abbildung 4-23: Adsorptionsisotherme der Eisenspäne nach der Freundlich-Gleichung (siehe Kapitel 4.6.1: $\log_{10}k = 0,1691$; $1/n = 0,1494$)

Abbildung 4-23 zeigt, dass die Freundlich-Isotherme (Korrelationskoeffizient von 0,8353) gut zu den Messwerten passt.

4.6.5 Zwischenzusammenfassung II

Die Adsorptionsergebnisse des MEVs:

- ❖ Unter den Versuchsbedingungen (CSB-Zulaufkonzentration = 673 mg/L, Schüttelzeit = 50 Minuten, Dosiermenge der Eisenspäne = 25 Gramm, Temperatur = Raumtemperatur) kann ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 15 % erreicht werden.
- ❖ Je mehr Adsorbens (Eisenspäne) dosiert wird, desto mehr organische Verbindungen können adsorbiert werden; je höher die CSB-Zulaufkonzentration des Abwassers ist, umso schneller wird das Adsorptionsgleichgewicht erreicht.
- ❖ Die Adsorptionsisotherme der Eisenspäne nach der Freundlich-Gerade lautet:

$$y = 1,476 \cdot c^{\frac{1}{6,693}} \text{ (Korrelationskoeffizient von 0,8353).}$$

4.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

- ❖ Die optimalen Betriebsparameter des MEVs sind: Reaktionszeit = 4 Stunden, Anfangs-pH-Wert = 6 und Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 7,25 mg/L. Mit den genannten optimalen Betriebsparametern konnte ein CSB-Wirkungsgrad von 64,4 % erreicht werden.
- ❖ Das beste Fällungsmittel ist $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Die optimalen Bedingungen für dieses Fällmittel sind: Dosiermenge = 3,0 mL/L, CSB-Wirkungsgrad = 76,1 %, pH-Wert = 3,9.
- ❖ Mit dem MEV konnte das BSB_5/CSB -Verhältnis von ca. 0,13 auf ca. 0,28 gesteigert werden. Durch die Fällung wird das BSB_5/CSB -Verhältnis nicht verändert.
- ❖ Die Chemikalienkosten des MEVs sind niedriger als die des Fällungstest (0,115 €/m³ Abwasser < 0,45 €/m³ Abwasser ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ unter optimale Bedingungen))
- ❖ Unter den obengenannten Versuchsbedingungen für die Adsorption kann ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 15 % erreicht werden.
- ❖ Die Adsorptionsisotherme der Eisenspäne mit Hilfe der Freundlich-Gerade bestimmt werden: $y = 1,476 \cdot c^{\frac{1}{6,693}}$ (Korrelationskoeffizient von 0,8353).

Durch die Laborversuchsergebnisse des MEVs wurde gezeigt, dass mit dem MEV die biologische Abbaubarkeit (BSB_5/CSB -Verhältnis) des Abwassers deutlich verbessert werden konnte.

In Kapitel 5 sollen nun die optimalen Betriebsparameter des MEVs unter realen Bedingungen noch weiter optimiert werden. Des Weiteren soll die Reinigungsleistung von ausgewählten Verfahrenskombinationen unter realen Betriebsbedingungen untersucht werden. Es soll aufgezeigt werden, wie sich die Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen vor und nach den Kombinationsverfahren verändert und wie sich dies auf die Ligninkonzentration vor und nach den Kombinationsverfahren auswirkt.

5 Durchführung der halbtechnischen Versuche in Qufu

5.1 Allgemeines

Lignin dominiert die organische Schmutzfracht der Schwarzlauge und des Mittelstufenabwassers. So führt bei den chemischen und mechanisch-chemischen Aufschlussverfahren die Zellstoffherstellung zu ca. 50 % der Schmutzfracht der Schwarzlauge (Sierra 1990). Aufgrund der chemischen Eigenschaften und Molekülstrukturen von Lignin kann sowohl die Schwarzlauge als auch das Mittelstufenabwasser der Papierindustrie durch biologische Verfahren nur schwer behandelt werden (He 1998).

Die Wasser- und Stoffflussbilanz in Kapitel 3 zeigten, dass mit der vorhandenen Kläranlage der Papierfabrik die CSB-Konzentration des Ablaufs ca. 330 mg/L beträgt, was bedeutet, dass die Papierfabrik die geforderte CSB-Ablaufkonzentration nach [DB37/336-2003] und [GB 3544-2008] nicht erreichen kann. Der spezifische Frischwasserverbrauch zur Papierherstellung in der Qufu Papierfabrik beträgt ca. 50 m³/Tonne Papier. In Deutschland beträgt dieser Wert nur etwa ein Viertel. Vor diesem Hintergrund wird in Kapitel 5 ein Abwasserbehandlungsverfahren (oder eine Verfahrenskombination) zur Reinigung dieser Abwässer aus der Papierproduktion, in der Stroh, Schilf, Gras, Bambus etc. als Rohstoff zur Zellstoffherstellung eingesetzt wird, entwickelt. Die Reinigungsleistung von ausgewählten Verfahrenskombinationen wird unter realen Betriebsbedingungen zur Einhaltung der vorgegebenen Einleitgrenzwerte für die Papierherstellung (insbesondere die Konzentration von 90 mg CSB/L) untersucht. Die Laborversuchsergebnisse in Kapitel 4 zeigten, dass mit dem MEV die biologische Abbaubarkeit (BSB₅/CSB-Verhältnisse) des Abwassers deutlich verbessert werden konnte. Deshalb soll mit den halbtechnischen Versuchen noch weiter geklärt werden, wie die Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen vor und nach den Kombinationsverfahren verändert wurden und wie sich die Lignin-Konzentration vor und nach dem Kombinationsverfahren verändert hat.

5.2 Material und Methoden

5.2.1 Versuchsanlage

Die halbtechnische Versuchsanlage besteht aus einer Mikro-Elektrolyse-Stufe mit Eisenspänen als Trägermaterial, der zwei biologische Reinigungsstufen parallel nachgeschaltet sind.

Die Mikro-Elektrolyse dient der Vorbehandlung des Abwassers und soll insbesondere die Behandlung der abbaubaren Ligninverbindungen verbessern. In einer ersten Straße wird das Abwasser mit einem hochbelasteten Belebungsverfahren und einer Biofilterstufe behandelt. In der zweiten parallel betriebenen Straße wird das Abwasser mit einem UASB-Reaktor anaerob vorbehandelt und anschließend mit einem Biofilter aerob nachgereinigt.

In den Abbildungen 5-1, 5-2 und 5-3 sind die Vorbehandlungsstufe und die beiden biologischen Stufen der halbtechnischen Versuchsanlage schematisch dargestellt. Die beiden Stra-

ßen werden parallel betrieben, um deren Reinigungsleistung unter gleichen Bedingungen vergleichen zu können.

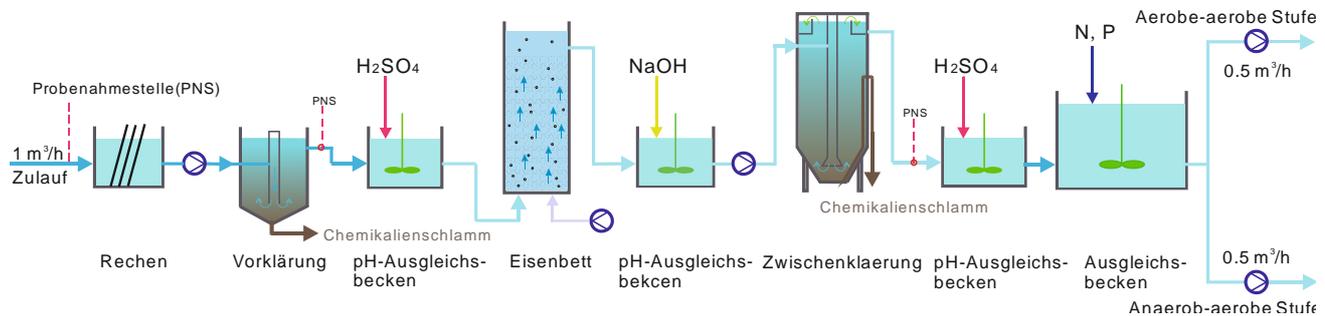


Abbildung 5-1: Vorbehandlungsstufe (Rechen + Mikroelektrolyse-Verfahren + Zwischenklämung) der halbtechnischen Versuchsanlage

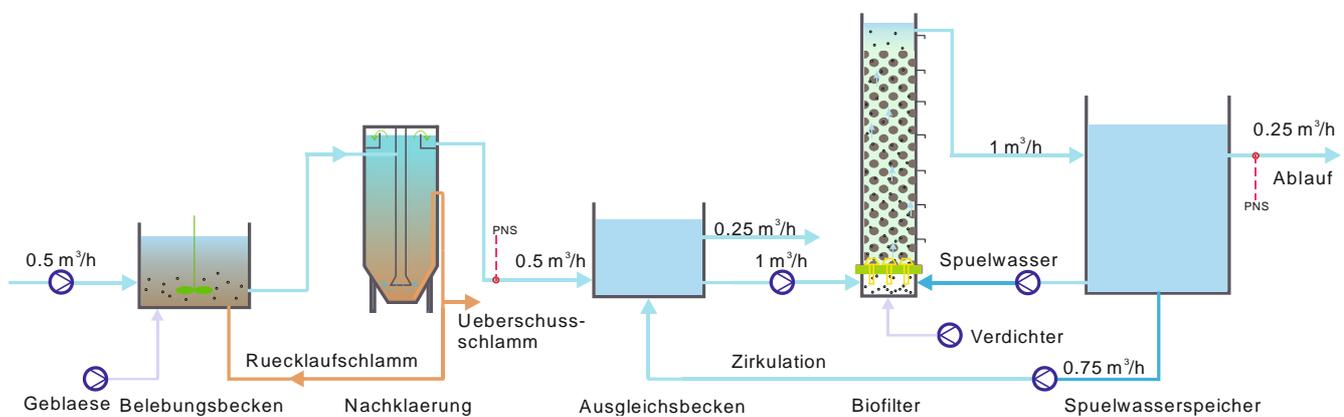


Abbildung 5-2: Aerobe - aerobe biologische Behandlungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage

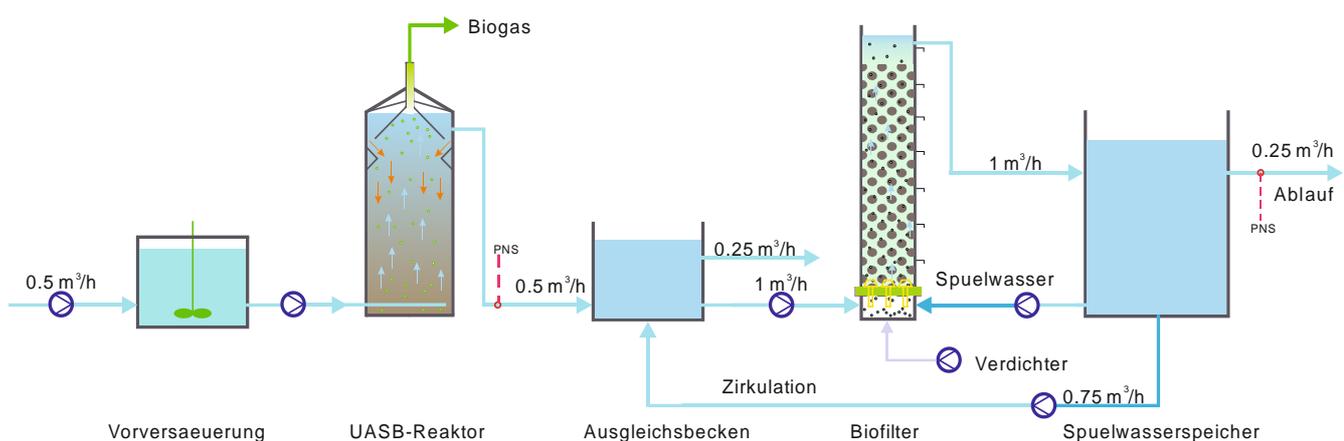


Abbildung 5-3: Anaerob - aerob biologische Behandlungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage

Die halbtechnische Versuchsanlage, die auf dem Gelände der Papierfabrik Qufu aufgebaut wurde, besteht aus drei wesentlichen Komponenten: Vorbehandlungsstufe (MEV) + ae-

rob/aerob Stufe + anaerob/aerob Stufe. Die Vorbehandlungsstufe besteht aus Rechen, Vorklärbecken (10 m^3), Mikro-Elektrolyse-Stufe und einem Ausgleichsbecken. Zuerst wird das Abwasser (Volumenstrom $1,0 \text{ m}^3/\text{h}$) mit einem Spaltsieb ($0,5 \text{ mm}$) von Papierfasern befreit. Der Chemikalienschlamm, der während der Produktion ins Abwasser abläuft, wird in der Vorklärung vom Abwasser getrennt. Anschließend wird das Abwasser in einem Ausgleichsbecken mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Danach fließt es in einen mit Eisenspänen gefüllten Festbettreaktor (6 m^3) mit einer Aufenthaltszeit von vier Stunden. Während der gesamten Aufenthaltszeit im Festbettreaktor wird das Papierabwasser durchgehend mittels Belüftungsdüsen grobblasig belüftet. Das aus der Mikro-Elektrolyse-Stufe ablaufende Abwasser wird auf einen pH-Wert von 9 eingestellt (durch Belüften und mit Natronlauge). Um die mit Fe-Ionen versetzten Zwischenprodukte abzutrennen wird das Abwasser in ein Sedimentationsbecken ($5,5 \text{ m}^3$) geleitet. Die Aufenthaltszeit in der Zwischenklärung beträgt ca. zwei Stunden. Nach der Zwischenklärung wird das Abwasser wiederum mit Schwefelsäure auf pH 7 neutralisiert und dann über einen Vorlagebehälter (2 m^3) zu den beiden biologischen Behandlungsstufen gepumpt.

Die zweite und dritte Komponente der halbtechnischen Versuchsanlage ist als aerob/aerobe- und anaerob/aerobe Behandlungsstufe ausgebildet. Die aerobe Behandlungsstufe ist in Form einer Hochlastbelebungsstufe ($2,15 \text{ m}^3$) ausgeführt. Hinter der Hochlastbelebung ist ein vertikal durchströmtes Nachklärbecken ($V = 3 \text{ m}^3$) angeordnet. Die anaerobe Behandlungsstufe besteht aus einem UASB-Reaktor ($4,9 \text{ m}^3$), der häufig in der Industrieabwasserbehandlung angewendet wird. Beide Behandlungsstufen werden mit einem Volumenstrom von $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ beschickt. Die Biofilter (1 m^3) werden jeweils mit $0,25 \text{ m}^3/\text{h}$ aus den vorgeschalteten biologischen Reaktoren beaufschlagt und sind jeweils mit $0,725 \text{ m}^3$ Blähton als Trägermaterial gefüllt.

5.2.2 Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung

Während der gesamten Versuchszeit von einem Jahr wurden die beiden Straßen mit den biologischen Stufen parallel betrieben. Nach dem Bau der zweistraßigen Versuchsanlage wurden die Biofilter, die Hochlastbelebung und der UASB-Reaktor eingefahren, bis sich ein stabiler Betrieb hinsichtlich des Kohlenstoffabbaus eingestellt hat. Die Mikro-Elektrolyse-Stufe wurde mit verschiedenen Einstellungen betrieben, um die aus den Versuchen mit der Laboranlage erhaltenen Ergebnisse verifizieren zu können.

Zur Zielerreichung der Forschungsaufgabe sind viele Untersuchungen durchzuführen, die von einer Vielzahl von Einflussfaktoren (Variablen) abhängig sind. Falls für alle Kombinationen der Faktoren und deren variablen Werte Versuche durchgeführt werden müssten, ergibt sich ein sehr hoher Zeitaufwand. Beispielsweise benötigt ein biologischer Versuch mit 3 Einflussfaktoren (jeder Faktor mit 3 variablen Werte) insgesamt $3^3 = 27$ Betriebsphasen, was weder vom wirtschaftlichen noch wissenschaftlichen Aspekt sinnvoll erscheint. Werden die kompletten Untersuchungen allerdings mit dem Orthogonal Experimental Design mittels der Taguchi Methode (**Resit & Edwin 1991**) (Liu *et al.* 2009) (Siehe Kapitel 5.2.2.1) geplant,

benötigt man insgesamt nur 9 Betriebsphasen. Vor diesem Hintergrund wird die Planung der halbtechnischen Versuche mit der Taguchi Methode durchgeführt.

5.2.2.1 Versuchsplanung mittels Taguchi Methode

5.2.2.1.1 Taguchi Methode und orthogonale Matrixtabelle

Die Taguchi Methode wird seit langer Zeit im Bereich von DOE (Design of Experiments) angewendet und ist eine der wichtigsten statistischen Methoden des TQM (Total Quality Management).

Das Ziel der Taguchi Methode ist die Bestimmung des Einflusses von verschiedenen Parametern auf ein gewünschtes Ergebnis durch systemsimultane Veränderungen mehrerer Variablen bei einer minimalen Anzahl von Experimenten. Dies gelingt durch systematische Variation der betrachteten Parameter anhand orthogonaler Matrizen. Angewandt wird die Taguchi Methode vor allem bei der Optimierung durch DOE. Die Variablen werden als Faktoren bezeichnet und gehen mit 2 bis maximal 5 Stufen (Levels bzw. variablen Werte in einer Reihe) in die zu planende Versuchsreihe ein.

Wegen der Komplexität der orthogonalen Matrix kann der normale Anwender die Methode nur sehr schwer nachvollziehen. Mittels der Taguchi Methode können die aus komplizierten orthogonalen Matrizen umgewandelten standardisierten orthogonalen Matrixtabellen (**Resit & Edwin 1991**) (**Liu et al. 2009**) leichter zur DOE angewendet werden.

Um die Auswahl der orthogonalen Matrixtabellen zu erleichtern, empfiehlt es sich, allen Parametern dieselbe Anzahl an Levels zu geben. Zunächst müssen die Parameter, deren Einfluss auf das Ergebnis untersucht werden soll (z.B. hydraulische Aufenthaltszeit, Gelöst-Sauerstoffkonzentration und Wassertemperatur), ausgewählt werden. Außerdem muss bestimmt werden, wie viele Levels bzw. Stufen jeder Parameter haben soll. In Tabelle 5-1 werden beispielsweise drei Einflussfaktoren (keine Linearität) und deren Levels von einem typischen Versuch ausgewählt.

Tabelle 5-1: Einflussfaktoren und Levels der Versuche (Liu et al. 2009)

Levels	Parameter (Faktor)		
	A	B	C
1	A1	B1	C1
2	A2	B2	C2
3	A3	B3	C3

In nachfolgender Tabelle 5-2 wird eine typische orthogonale Matrixtabelle (keine Linearität) aufbauend auf Tabelle 5-1 mittels der Taguchi Methode dargestellt.

Tabelle 5-2: $L_9(3^3)$ Orthogonal Matrixtabelle von der Taguchi Methode (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009)

Betriebsphase	Parameter (Faktor)		
	A	B	C
1	A1	B1	C1
2	A1	B2	C2
3	A1	B3	C3
4	A2	B1	C2
5	A2	B2	C3
6	A2	B3	C1
7	A3	B1	C3
8	A3	B2	C1
9	A3	B3	C2

Im Term $L_9(3^3)$ steht die Zahl 9 für die Betriebsphasenanzahl; die Basis 3 steht für die Anzahl der zur Verfügung stehenden Betriebsparameter (oder Faktoren) wie A, B, C in Tabelle 5-2. Der Exponent steht für die Stufen (Levels) der Faktoren vergleichbar mit A1, A2, A3 in Tabelle 5-2.

$L_9(3^3)$ bedeutet, dass ein Versuch mit 3 Einflussfaktoren (jeder Faktor enthält 3 Stufen (Levels)) mit der Taguchi Methode insgesamt nur in 9 Betriebsphasen durchgeführt werden muss.

Die oben genannte orthogonale Matrixtabelle 5-2 schreibt eine nach den folgenden Regeln definierte Matrixform vor:

1. jede mögliche Elementkombination, die sich aus den Elementen (Eingabewerten) zweier Spalten derselben Zeile zusammen setzt, kommt in den beiden Spalten gleich häufig vor;
2. jedes Element (Eingabewert) einer Spalte (Faktor) tritt in jeder Spalte (Faktor) der Matrixtabelle gleich oft auf;
3. die Matrixtabelle mit einer gegebenen Anzahl von Spalten benötigt eine minimale Anzahl von Zeilen (=Betriebsphasen) und erfüllt dabei die oben genannten Bedingungen.

5.2.2.1.2 Einrichten eines Orthogonal Experiment Design mittels Taguchi Methode

Um die repräsentativen Betriebsbedingungen der gesamten Versuche mittels Taguchi Methode auszuwählen und durchzuführen, wird eine Versuchsplanung mit mehreren Ablaufschritten eingerichtet. Im Detail gliedert sich das Vorgehen in die folgenden Schritte:

1. Aufgabendefinition und Festlegung der Auswertungsparameter:

Es ist normalerweise die Aufgabe der Abwasserbehandlung, einen gesetzlich festgelegten Grenzwert des Abwassers nach der Behandlung zu erreichen. Zur Bewertung der Reinigungsleistung werden einzelne oder mehrere Parameter verwendet, z.B. CSB-Wirkungsgrad des Reaktors, CSB-Konzentration des Ablaufs, BSB₅/CSB-Verhältnis zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers

2. Auswahl der Einflussfaktor (Einflussparameter) und deren Stufen (Levels) (siehe Tabelle 5-1):

Bei der Abwasserbehandlung werden verschiedene Behandlungsverfahren oder Verfahrenskombinationen verwendet. Während der Durchführung der Abwasserbehandlung mit einem Verfahren oder einer Verfahrenskombination beeinflussen verschiedene Faktoren die Wirkungsgrade des Verfahrens, z.B. die Gelöst-Sauerstoffkonzentration im biologischen Reaktor, die Dosiermenge der Chemikalien in der physikalisch-/chemischen Behandlungsstufe, das Schlammalter in den Belebungsbecken, die Wassertemperatur usw. Jeder Faktor kann während der gesamten Versuche mit mehreren Levels (Eingabewerten in den Zellen) geregelt werden und den Wirkungsgrad beeinflussen. Beispielsweise kann die Gelöst-Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken auf 0,5 mg/L, 1,0 mg/L oder 2,0 mg/L eingestellt werden.

3. Einrichten der orthogonalen Matrixtabelle (siehe Tabelle 5-2) und Festlegung der Versuchsplanung mittels Taguchi Methode:

Zuerst wird anhand der Anzahl der Faktoren und deren Levels die standardisierte orthogonale Matrixtabelle mittels Taguchi Methode erstellt. Danach werden die Einflussfaktoren für die Tabelle festgelegt. Es werden alle Eingabewerte der Faktoren in die Tabelle eingesetzt, wobei jede Zeile einer Betriebsphase entspricht. Die Betriebsphasen werden anhand der Eingabewerte der Faktoren definiert.

4. Durchführung und Messung der Versuche:

Nach der Versuchsplanung kann jede Betriebsphase durchgeführt und die Ergebnisse ermittelt werden. Alle Versuchsergebnisse werden notiert und in eine Tabelle eingetragen. Eine solche Tabelle (Tabelle 5-11) ist im Abschnitt 5.3.4.1 dargestellt. Die Betriebsphasen müssen nicht in der Reihenfolge, wie sie in der Tabelle aufgeführt sind, durchgeführt werden. Nur wenn alle Betriebsphasen komplett durchgeführt sind, können die Versuchsergebnisse ausgewertet werden.

5. Auswertung der Ergebnisse zur Festlegung der Einflussparameter der Versuche:

Zum Schluss werden die Versuchsergebnisse zur Festlegung der Einflussparameter der Versuche ausgewertet. Die Auswertung der Daten wird im Abschnitt 5.3.4.1 detailliert erläutert.

5.2.2.2 Betriebsphasen und Versuchsdurchführung

5.2.2.2.1 Betriebsphasen

Der Wirkungsgrad der biologischen Reaktoren wird von den Faktoren Gelöst-Sauerstoffkonzentration, Schlammalter, hydraulische Aufenthaltszeit, Wassertemperatur usw. beeinflusst. Die hier aufgezeigte Versuchsplanung im halbtechnischen Maßstab gründet auf dem beschriebenen Orthogonal-Design Experiment. In den Tabellen 5-3 bis 5-6 sind die Einflussfaktoren und deren Levels der Vorbehandlungsstufe und der biologischen Stufe dargestellt. Die Einflussfaktoren des MEVs wie pH-Wert, hydraulische Aufenthaltszeit und Gelöst-Sauerstoffkonzentration werden aufgrund der Ergebnisse der Laborversuche ausgewählt.

Tabelle 5-3: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der Vorbehandlungsstufe (MEV)

LEVELS	EINFLUSSFAKTOR		
	pH-Wert (-)	hydraulische Aufenthaltszeit (h)	Gelöst-Sauerstoffkonzentration (mg/L)
1	5	5	7,0
2	6	4	5,5
3	7	3	3,5

Tabelle 5-4: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der Hochlastbelebung (aerob-aerobe Behandlungsstraße)

LEVELS	EINFLUSSFAKTOR		
	hydraulische Aufenthaltszeit (h)	Schlammalter (t_{TS} , d)	Gelöst-Sauerstoffkonzentration (mg/L)
1	3,5	3	0,5
2	5	6	1,5
3	7	12	2,5

Tabelle 5-5: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der Biofilter I nach der Hochlastbelegung (aerob-aerobe Behandlungsstraße)

LEVELS	EINFLUSSFAKTOR		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
1	300	2	2
2	200	4	4
3	100	6	6

Normalerweise enthält Papierabwasser relative hohe TS-Konzentrationen, da während der Produktion viele kleine Fasern und Chemikalien ins Abwasser ablaufen. Die TS-Konzentration des Zulaufs beträgt ca. 60 mg/L (Qi & Wang 2000). Durch die Rezirkulation des Ablaufs der Biofilter wird die TS-Konzentration des Zulaufs reduziert. Der Wirkungsgrad der Biofilter (hier: C-Abbau) verschlechtert sich mit zunehmender Filtergeschwindigkeit, da die Hydraulik von der Aufenthaltszeit und der Filtergeschwindigkeit abhängig ist. Aufgrund der Gegebenheiten wird eine Filtergeschwindigkeit > 6 m/h vorgeschlagen (Wang & Guo 2008).

Tabelle 5-6: Übersicht über die Einflussfaktoren und Levels der anaerob-aeroben Behandlungsstraße

LEVELS	EINFLUSSFAKTOR			
	UASB-Reaktor	Biofilter II		
	hydraulische Aufenthaltszeit (h)	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
1	8	300	2	2
2	10	200	4	4
3	12	100	6	6

Die Größe der Pellets wird von der hydraulischen Aufenthaltszeit (HRT) und der Aufströmgeschwindigkeit des Abwassers im UASB-Reaktor beeinflusst. Mit niedrigem HRT (höhere Aufströmgeschwindigkeit) sind die Pellets im Reaktor größer als mit höherem HRT (He 1998).

Die Betriebsphasen wurden aus den folgenden Gründen nicht nach ihrer numerischen Reihenfolge durchgeführt:

Bei der Vorbehandlungsstufe müssen zuerst die Betriebsphasen (1, 2, 3, 4 und 5) mit den niedrigen Förderströmen durchgeführt werden, da bei ihnen die maximale Leistungsfähigkeit der Zulaufpumpe zum MEV nicht überschritten wird. Die Betriebsphasen (6, 7, 8 und 9)

überschreiten die maximale Leistungsfähigkeit der Zulaufpumpen. Vor der Durchführung dieser Betriebsphasen musste deswegen eine zweite Hochleistungspumpe eingebaut werden.

Ebenso verhält es sich bei den biologischen Behandlungsstufen. Zunächst müssen die Betriebsphasen (1, 2, 3, 4 und 5) durchgeführt werden. Danach müssen zwei weitere Hochleistungspumpen eingebaut werden.

Sinnvoll wäre es, zunächst die Betriebsphasen der Hochlastbelebung mit hohem Schlammalter in Betrieb zu nehmen.

In Tabelle 5-7 sind die gesamten Betriebsphasen der halbtechnischen Versuchsanlage detailliert dargestellt.

Tabelle 5-7: Betriebsphase der halbtechnischen Versuchsanlage zur Untersuchung des Papierabwassers (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009)

Vorbehandlungsstufe (MEV)			
Betriebsphase	EINFLUSSFAKTOR		
	pH-Wert (-)	hydraulische Aufenthaltszeit (h)	Gelöst-Sauerstoffkonzentration (mg/L)
2	5	5	7
3	5	4	5.5
7	5	3	3.5
8	6	5	5.5
1	6	4	3.5
9	6	3	7
4	7	5	3.5
5	7	4	7
6	7	3	5.5
Hochlastbelebung			
Betriebsphase	EINFLUSSFAKTOR		
	Aufenthaltszeit (HRT, h)	Schlammalter (t_{TS} , d)	Gelöst-Sauerstoffkonzentration (mg/L)
7	3.5	3	1.5
1	3.5	6	2.5
5	3.5	12	0.5
8	5	3	2.5

2	5	6	0.5
3	5	12	1.5
9	7	3	0.5
6	7	6	1.5
4	7	12	2.5

Biofilter I nach Hochlastbelegung

Betriebsphase	EINFLUSSFAKTOR		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
4	100	2	6
2	100	4	4
7	100	6	2
9	200	2	4
3	200	4	2
8	200	6	6
5	300	2	2
1	300	4	6
6	300	6	4

UASB-Reaktor und Biofilter II

Betriebsphase	EINFLUSSFAKTOR			
	UASB-Reaktor	Biofilter II		
	hydraulische Aufenthaltzeit (h)	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
4	12	100	2	6
2	10	100	4	4
7	8	100	6	2
9	8	200	2	4
3	12	200	4	2
8	10	200	6	6
5	10	300	2	2
1	8	300	4	6
6	12	300	6	4

Anmerkung:

Da der UASB-Reaktor als gebrauchter Reaktor direkt von der Firma Passavant Rödiger übernommen wurde, konnten die halbtechnischen Versuche nur sehr schwer mit anderen Bemessungsparametern (z.B. Raumbelastung sowie Schlammkonzentration) durchgeführt werden.

Die halbtechnischen Versuche wurden mit 9 Betriebsphasen durchgeführt. Während der Betriebsphasen wurden alle Behandlungsreaktoren mit den oben genannten Einflussfaktoren und Levels der Faktoren eingestellt, um die optimale Bemessungs- und Betriebsparameter für eine großtechnische Anwendung zu erhalten.

5.2.2.2.2 Versuchsdurchführung

Die MEV Vorbehandlungsstufe und die aerob-aerobe Behandlungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage wurde von der Firma Passavat Roediger Hangzhou in China gefertigt und wurde im Zeitraum vom 4. Juni 2009 bis 20. August 2009 auf der Abwasserbehandlungsanlage der Papierfabrik in Qufu (Shandong-Provinz) aufgebaut. Die anaerob-aerobe Behandlungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage wurde direkt von Deutschland nach China importiert und im Zeitraum vom 1. März 2010 bis 6. April 2010 auf der Papierfabrik in Qufu errichtet. Notwendige Ausrüstungsteile wie Pumpen, Gebläse etc. wurden in Deutschland beschafft und bereitgestellt.

Die gesamte Versuchsdauer betrug 422 Tage. Vom 20. August 2009 bis 4. Januar 2010 (Einfahrphase für die Vorbehandlungsstufe und aerob-aerobe Behandlungsstraße) und vom 1. März 2010 bis 6. April 2010 (Einfahrphase für die anaerob-aerobe Behandlungsstraße) wurde die halbtechnische Versuchsanlage eingefahren, was insgesamt einer Dauer von 175 Tage entspricht. In diesem Zeitraum wurde die Wasser- und Stoffflussbilanz der gesamten Papierfabrik erstellt. Dies dauerte einen Monat. Vom 7. April 2010 bis 15. Oktober 2010 wurde die gesamte halbtechnische Versuchsanlage in Betrieb genommen (insgesamt 192 Tage). Vom 5. Januar 2010 bis 28. Februar 2010 wurde die Versuchsanlage aufgrund einer kurzfristigen Betriebsstilllegung der Papierfabrik außer Betrieb genommen. In Tabelle 5-8 sind die Betriebszeiten der einzelnen Versuchsphasen detailliert dargestellt.

Tabelle 5-8: Übersicht über die Betriebszeit der einzelnen Versuchsphase

Betriebsphase		Dauer (d)	Zeitraum
1		55	09.04.2010 - 30.05.2010
2		29	31.05.2010 - 28.06.2010
3		37	29.06.2010 - 05.08.2010
4		14	06.08.2010 - 19.08.2010
5		14	20.08.2010 - 02.09.2010
6		16	03.09.2010 - 18.09.2010
7		10	19.09.2010 - 28.09.2010
8		9	29.09.2010 - 07.10.2010
9		8	08.10.2010 - 15.10.2010
Summe	Einfahrphase	175	5 Monate und 3 Wochen
	Betriebsphase	192	6 Monate und 1 Woche

Während der gesamten Versuchszeit von einem Jahr wurden die beiden Straßen mit den biologischen Stufen parallel betrieben. Von August bis Oktober 2010 (hier besonders Betriebsphase 5-9) ist aufgrund hoher Wassertemperaturen und der damit sehr schnellen biologischen Prozesse eine Betriebsphase von zwei Wochen als ausreichend anzusehen.

Folgende übergeordneten Untersuchungen wurden während der Versuchszeit durchgeführt:

- ❖ Untersuchung der Reinigungsleistung der Vorbehandlungsstufe
Diese Untersuchung wird unter Variation der Betriebsbedingungen (hydraulische Aufenthaltszeit, Gelöst-Sauerstoffkonzentration im Reaktor und pH-Wert) durchgeführt. Zudem wurde untersucht, ob die biologische Abbaubarkeit des Abwassers verbessert werden kann, wenn der Wirkungsgrad der Vorbehandlung optimiert wurde.
- ❖ Untersuchung der Reinigungsleistung der ausgewählten Verfahrenskombinationen:
Zur Beurteilung der Reinigungsleistung der Verfahrenskombinationen wurden die Parameter CSB, BSB₅ und TS erfasst (s. Tab. 5-9).

5.2.2.3 Probenahme und Analyseprogramm

Während der halbtechnischen Versuche wurden die Wasserproben in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit in den jeweiligen Behandlungsstufen genommen. Wird beispielsweise im Zulauf eine Probe genommen, so wird eine weitere nach einer vierstündigen Aufenthaltszeit im MEV gezogen usw. Bei den Proben handelt es sich um 2-Stunden-Mischproben, wobei 4

Stichproben in diesen 2 Stunden genommen wurden. Diese Vorgehensweise war notwendig, da der Zulauf zur Versuchsanlage, bedingt durch den Produktionsprozess in der Papierfabrik, sehr stark schwankt.

Nach der Mikro-Elektrolyse-Stufe und der ersten Zwischenklärung wurden im Ablauf der beiden biologischen Versuchsstraßen Probenahmstellen eingerichtet. In den Abbildungen 5-1, 5-2 und 5-3 sind die Probenahmstellen dargestellt. Während des Einfahrbetriebes und der Betriebsumstellungen wurden stündlich CSB-Stichproben (8 h Arbeitszeit) entnommen, um die Versuchsanlage zu kontrollieren. Während der Regelbetriebsphase wurden die Parameter BSB₅, CSB, TS, Färbung, NH₄-N (nur in der ersten Betriebsphase), PO₄-P (nur in der ersten Betriebsphase) einmal täglich über den gesamten Betriebszeitraum mittels Schnelltests analysiert. Lignine wurden aufgrund der hohen Kosten nur in einer Betriebsphase bestimmt. In Tabelle 5-9 sind die Analysehäufigkeiten für die halbtechnische Versuchsanlage zusammengestellt.

Tabelle 5-9: Anzahl der nasschemischen Analysen

Probenahmestelle	Parameter	Häufigkeit
Zulauf (vor dem Rechen)	CSB	täglich
	CSB _{gelöst}	alle 3-4 Tage
	BSB ₅	alle 2-3 Tage
	TS	täglich
	NH ₄ -N	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	PO ₄ -P	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	Färbung	täglich
	Lignin	nur in einer Betriebsphase
Ablauf Vorklärung	CSB	täglich
	CSB _{gelöst}	alle 3-4 Tage
	BSB ₅	alle 2-3 Tage
	TS	täglich
	NH ₄ -N	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	PO ₄ -P	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	Färbung	täglich
	Lignin	nur in einer Betriebsphase

Probenahmestelle	Parameter	Häufigkeit
Ablauf Mikro-Elektrolyse-Becken	CSB CSB _{gelöst} BSB ₅ TS NH ₄ -N PO ₄ -P Färbung Lignin	täglich alle 3-4 Tage alle 2-3 Tage täglich täglich (nur 1. Betriebsphase) täglich (nur 1. Betriebsphase) täglich nur in einer Betriebsphase
Ablauf Zwischenklärung	CSB CSB _{gelöst} BSB ₅ TS NH ₄ -N PO ₄ -P Färbung Lignin	täglich alle 3-4 Tage alle 2-3 Tage täglich täglich (nur 1. Betriebsphase) täglich (nur 1. Betriebsphase) täglich nur in einer Betriebsphase
Ablauf Nachklärung der Hochlastbelebung	CSB CSB _{gelöst} BSB ₅ TS NH ₄ -N PO ₄ -P Färbung Lignin	täglich alle 3-4 Tage alle 2-3 Tage täglich täglich (nur 1. Betriebsphase) täglich (nur 1. Betriebsphase) täglich nur in einer Betriebsphase

Probenahmestelle	Parameter	Häufigkeit
Ablauf Biofilter I	CSB	täglich
	CSB _{gelöst}	alle 3-4 Tage
	BSB ₅	alle 2-3 Tage
	TS	täglich
	NH ₄ -N	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	PO ₄ -P	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	Färbung	täglich
	Lignin	nur in einer Betriebsphase
Ablauf UASB- Reaktor	CSB	täglich
	CSB _{gelöst}	alle 3-4 Tage
	BSB ₅	alle 2-3 Tage
	TS	täglich
	NH ₄ -N	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	PO ₄ -P	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	Färbung	täglich
	VFA (volatile fatty acids)	wöchentlich
	Sulfat	wöchentlich
	Gasanfall	täglich
	Lignin	nur in einer Betriebsphase
Ablauf Biofilter II	CSB	täglich
	CSB _{gelöst}	alle 3-4 Tage
	BSB ₅	alle 2-3 Tage
	TS	täglich
	NH ₄ -N	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	PO ₄ -P	täglich (nur 1. Betriebsphase)
	Färbung	täglich
	Lignin	nur in einer Betriebsphase

Anmerkung:

CSB: bei der CSB-Bestimmung wurde alle 3-4 Tage die gelöste CSB-Konzentration ($CSB_{gelöst}$) analysiert; die Probe wurde mit 0,45 μ m Membranfilter filtriert; Bestimmung der CSB-Konzentration erfolgte in der filtrierten Lösung.

BSB₅: Bestimmung der BSB₅-Konzentration mit Hilfe von BSB₅-Druckflaschen der Firma WTW; durch Veränderung des Gasdrucks in den Flaschen wird der Sauerstoffbedarf berechnet.

Färbung: Verdünnungsverfahren: Wasserproben werden im 250 mL Messzylinder 30 min abgesetzt, um die Feststoffe in der Probe zu entfernen.

In Tabelle 5-10 sind die Analyseverfahren und Messgeräte für die halbtechnische Versuchsanlage zusammengestellt.

Tabelle 5-10: Analyseverfahren und Messgeräte

Parameter	Methode	Messapparat	Modellnummer	Hersteller
CSB _{cr}	Photometer	Spektralphotometer	DR2800	Dr. Lange
		Thermostat	LT-200	
		CSB Schnelltests	TNT822	
		Pipette	200-1000 uL	Biohit
		Pipettenspitze	1mL/5mL	
CSB _{filtration}	Photometer	Membranfilter	0.45 μ m	WhatMan
		Vakuum Filteranlage	Durchmesser 25 mm	
BSB ₅	Gasdruckbestimmung	BSB-Brutschrank	LRH-150F	Yiheng Instruments
		BSB (Sauerstoff-Druckbestimmung)	OxiTop IS12	WTW
TS	Gewicht	Vakuum-Pumpe	DP-01	Dongkang Instruments
		Einweg-Spritzenvorsätze	300-4100	Nalgene
		Tiegel	50*30	Huaou Instruments
		Exsikkator		
		Trockenschrank	DHG B9070B	Shenxian Instruments
		Analysenwaagen	FA2104N	Shanghai Precision & Scientific Instrument
Färbung	Verdünnungsverfahren	Kulturröhrchen	50 mL	Huaou Yancheng Instrument
		Färbegestell	12 Löcher	
MLSS	Gewicht	wie TS		

Parameter	Methode	Messapparat	Modellnummer	Hersteller
SV ₃₀	Direktablesung	Messzylinder	1000mL	
Biomasse	Beobachtung	Mikroskop	YS-100	Nikon
pH/DO/ Tempertur	Direktablesung	pH und DO usw. Messgerät	HQ40d	Dr. Lange

5.3 Versuchsergebnisse

5.3.1 Einfahrbetrieb bei den halbtechnischen Versuchen

Um alle Steuerungssysteme und elektronischen Geräte der halbtechnischen Versuchsanlage zu überprüfen, wurde die Versuchsanlage zuerst eingefahren. Während des Einfahrbetriebs wurde zuerst die komplette halbtechnische Versuchsanlage mit Klarwasser gefüllt und in Betrieb genommen, um Dichtigkeits tests durchzuführen und das Steuerungssystem der kompletten Anlage zu überprüfen.

Bevor das MEV in Betrieb genommen wurde, wurden Eisenspäne zuerst in Weißblauge (6 %) aus dem Laugerückgewinnungsprozess der Papierfabrik getaucht, um Ölanhaftungen und Verschmutzungen auf den Eisenspänen zu beseitigen. Danach wurden die Eisenspäne noch mal mit Klarwasser gespült. Anschließend wurden die Eisenspäne in Schwefelsäure (ca. 20 %) getaucht, um den Rost auf den Eisenspänen zu beseitigen. Nach dieser Vorbehandlung wurde das MEV kontinuierlich in Betrieb genommen. In der folgenden Abbildung 5-4 sind die Eisenspäne vor dem Waschen im MEV zu erkennen.



Abbildung 5-4: Eisenspäne vor dem Waschen im MEV

Zum Animpfen wurde der Rücklaufschlamm aus der vorhandenen Kläranlage der Papierfabrik in das Hochlastbelebungsbecken eingefüllt. Im Belebungsbecken wurde das Mittelstufen-

abwasser mit dem Schlamm vermischt. Danach beträgt die Trockensubstanz im Belebungsbecken TS_{BB} ca. 4 g/L. Nach zwölfstündiger Belüftung, ohne Zulauf, wurde das Abwasser mit einer niedrigen Durchflussmenge kontinuierlich in das Hochlastbelebungsbecken gepumpt. Die hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers betrug 7 Stunden. Die Gelöst-Sauerstoffkonzentration liegt bei ca. 3 mg/L. Nach 2 Wochen stieg die Trockensubstanzkonzentration auf ca. 6 g/L an. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Belebtschlammflocken sehr dicht und stabil sind. Die Anzahl an Wechseltierchen, Wimpertierchen und Aufgusstierchen in der Flocke stieg im Vergleich zum Beginn an. So werden Glockentierchen und Rädertierchen usw. gefunden. In Abbildung 5-5 sind die entsprechenden mikroskopischen Aufnahmen zu sehen.

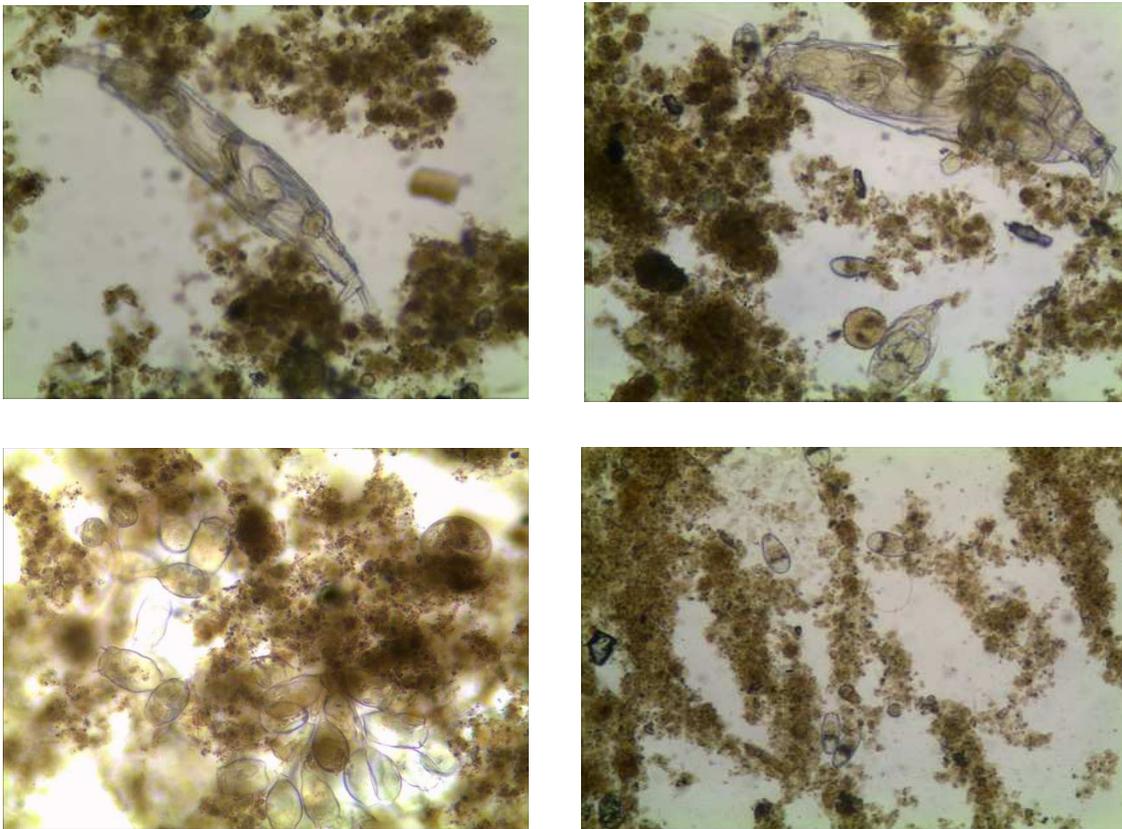


Abbildung 5-5: Mikroskopische Darstellung des Glockentierchens, des Rädertierchens usw. im Belebtschlamm der Hochlastbelebung

Der Rücklaufschlamm der Kläranlage der Papierfabrik wird zum Animpfen zusammen mit dem Abwasser in die Biofilter gefüllt. Danach werden die Biofilter 24 Stunden ohne Zulauf belüftet. Anschließend wird Abwasser in die Biofilter gepumpt. Nach einer zweiwöchigen Einfahrphase sind die Schmutzkonzentrationen im Ablauf stabil. Die CSB-Konzentration des Ablaufs beträgt beispielsweise ca. 160 mg/L, die TS-Konzentration ca. 60 mg/L. Die Biofilter können in Betrieb genommen werden.

Das Mittelstufenabwasser enthält viele Chemikalienschlämme und Schwebstoffe. Mit zunehmender Betriebszeit sammeln sich deshalb Schwebestoffe und Biomasse am Trägermaterial, so dass die Biofilter langsam verstopfen, wodurch sich wiederum der Wirkungsgrad der Biofilter deutlich verschlechtert. Während des Einfahrbetriebs wurden die Biofilter mit Druckluft und Klarwasser (2-mal pro Tag) abwechselnd rückgespült.

Zum Animpfen des UASB-Reaktors wurden Schlämme aus dem Eindicker der Kläranlage in den Reaktor gefüllt. Zu Beginn betrug die Trockensubstanz im UASB-Reaktor ca. 80 g/L. Nach zweiwöchigem Einfahrbetrieb werden nur noch 50-60 g/L gemessen.

Nach den Betriebsphasen 1, 2 und 3 wird weniger Biogas (im Vergleich zur theoretischen Biogasmenge nur ca. 1/10) erzeugt. Da nur wenige Pellets im Reaktor gefunden wurden, wurden ab der vierten Betriebsphase Pellets aus einem UASB-Reaktor eines Zitronensäure-Herstellers in Weifang (Shangdong Provinz) zudosiert. Anfangs erreichte die Schlammkonzentration 130 g/L und sank während der weitergehenden Betriebsphasen auf 100 g/L ab. Nach dem Animpfen durch die Pellets wird entsprechend mehr Biogas erzeugt. In Abbildung 5-6 sind die Pellets (2-3 mm) des UASB-Reaktors zu sehen.

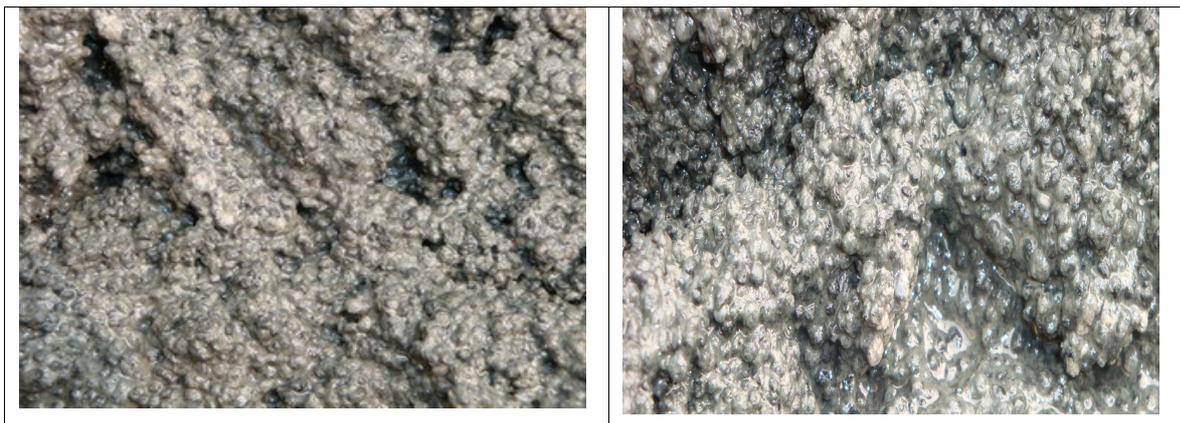


Abbildung 5-6: Pellets im UASB-Reaktor

5.3.2 Versuchsergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage

Während der ersten Betriebsphase wurden die $\text{NH}_4\text{-N}$ - und $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen des Abwassers vor und nach den Behandlungsstufen gemessen.

Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Zulaufkonzentration des Abwassers beträgt etwa 3,9-5,3 mg/L. Nach dem MEV reduzierte sich die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration auf durchschnittlich ca. 0,5 mg/L. Mit der anaerob-aeroben Behandlungsstufe konnte die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration auf durchschnittlich ca. 0,7 mg/L und mit der aerob-aeroben Behandlungsstufe auf weitergehende ca. 0,1 mg/L abgebaut werden.

Die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Zulaufkonzentration des Abwassers beträgt etwa 2,3-3,9 mg/L. Nach dem MEV wurde die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration durchschnittlich auf ca. 1,0 mg/L reduziert. Durch die anae-

rob-aeroben Behandlungsstufe wurde nur eine geringe weitere Reduktion erreicht. Mit der aerob-aeroben Behandlungsstufe konnte die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration weitergehend auf durchschnittlich ca. 0,4 mg/L abgebaut werden.

Insgesamt ist zu erkennen, dass mit oben genannter Verfahrenskombination (besonders mit der aerob-aeroben Behandlungsstufe) die staatlich festgelegten Grenzwerte [GB3544-2008], nicht nur von Ammonium, sondern auch von Phosphor eingehalten werden konnten. Während den Betriebsphasen 2 bis 9 wurden die $\text{NH}_4\text{-N}$ - und $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen des Abwassers nicht weiter gemessen.

In Tabelle A5-1 im Anhang sind die maßgebenden Parameter des Zulaufs der Versuchsanlage für die unterschiedlichen Betriebsphase aufgeführt.

Da während der 1. und 2. Betriebsphase in der Papierfabrik größtenteils Stroh als Rohstoff (ca. 75 %) zur Zellstoffherstellung verwendet wurde, enthält das Mittelstufenabwasser kleine Rohstofffasern, Sand, Schlamm, Chemikalienschlamm usw., sodass die Abwasserqualität stark schwankt. In Betriebsphase 3 und 4 wurden 30 % Holz und 70 % Stroh als Rohstoff verwendet, was dazu führt, dass die TS- Konzentration und die Färbung des Mittelstufenabwassers reduziert ist. Ab der 5. Betriebsphase wurde aufgrund der strengeren Umweltpolitik in der Shandong Provinz die Produktionsmenge an Zellstoff allmählich reduziert. Während der Betriebsphase 6 bis 9 wurde die Zellstoffproduktion um 1/3 reduziert. Die Schmutzfracht des Mittelstufenabwassers sank deutlich ab. In Betriebsphase 9 war die Papierfabrik außer Betrieb. In dieser Zeit wurde Abwasser vom Mittelstufenabwasserspeicher in die halbtechnische Versuchsanlage gepumpt, sodass die Schmutzfracht des Abwassers geringfügig anstieg.

5.3.2.1 Vorbehandlungsstufe: Rechen + Vorklärung + Mikro-Elektrolyseverfahren

Während der gesamten Betriebsphasen wurden die wichtigsten Abwasserparameter des Zulaufs und des Ablaufs, des Rechens der Vorklärung und des MEV bestimmt. Sie sind in der folgenden Tabelle A5-2 und A5-3 im Anhang zusammengefasst.

Tabelle A5-2 und A5-3 im Anhang zeigt, dass mit dem Rechen die CSB-Fracht um ca. 14 % bis 49 % reduziert werden kann. Die TS-Fracht konnte von 17 % auf 68 % reduziert werden. Da das Abwasser viele Schwebestoffe in Form von Fasern, Sand und Chemikalienschlamm enthält, schwanken die CSB-, BSB_5 - und TS-Konzentrationen sowie die Färbung des Abwassers sehr stark. Mit dem Rechen und der Vorklärung wird die gelöste CSB-Fracht nur wenig (um ca. 12 % bis 20 %) reduziert. Mit dem MEV beträgt der Wirkungsgrad der CSB-, der BSB_5 -, der TS-Konzentration und der Färbung ca. 26 % bis 70 %, 24 % bis 69 %, 30 % bis 58 % und 21 % bis 47 %.

❖ Veränderung der Fe^{3+} -Konzentration nach dem MEV

Während der ersten Betriebsphase wird die Fe^{3+} -Konzentration im Abwasser gemessen. Die Veränderung der Fe^{3+} -Konzentration vor und nach der Behandlung wird in der folgenden Abbildung 5-7 aufgezeigt.

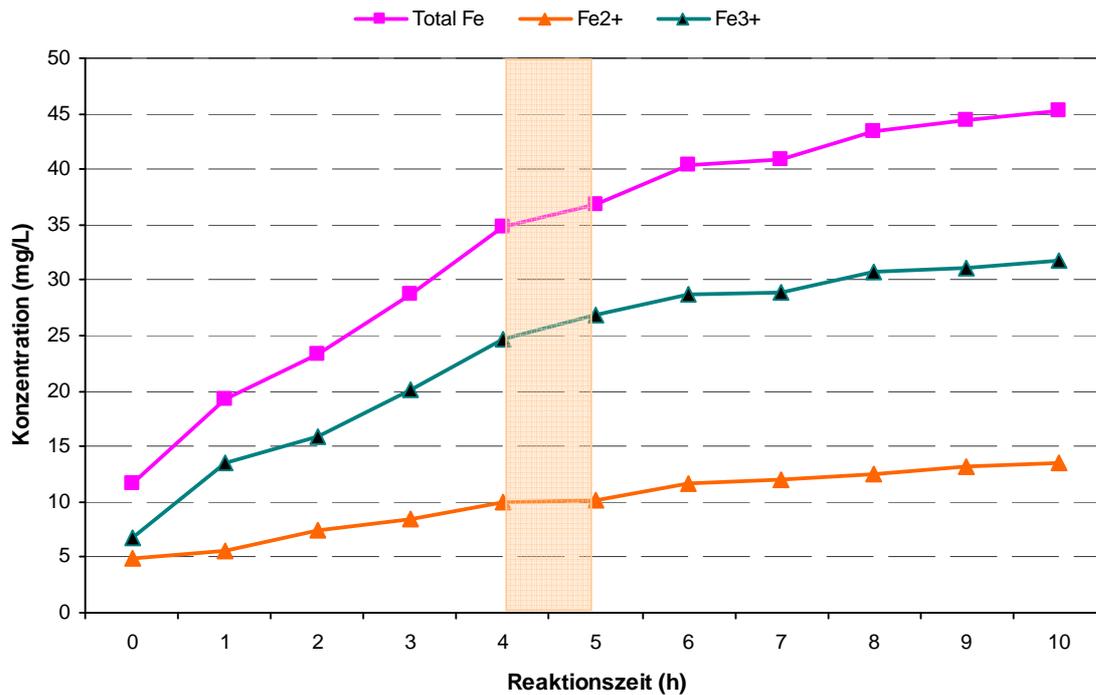


Abbildung 5-7: Veränderung der Fe³⁺- und Fe²⁺-Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der ersten Betriebsphasen

In Abbildung 5-7 wird gezeigt, dass die Fe³⁺- und Fe²⁺-Konzentrationen des Abwassers nach 4 Stunden Reaktionszeit von ca. 5 mg/L und 7 mg/L des Zulaufs auf 25 mg/L und 10 mg/L ansteigen.

❖ Veränderung der CSB- und CSB_{gelöst}-Konzentration

Während der gesamten Betriebsphase wurden die CSB-Konzentration und die Gelöst-CSB-Konzentration gemessen. Die Veränderung der CSB-Konzentration vor und nach der Behandlung wird in folgender Abbildung 5-8 dargestellt.

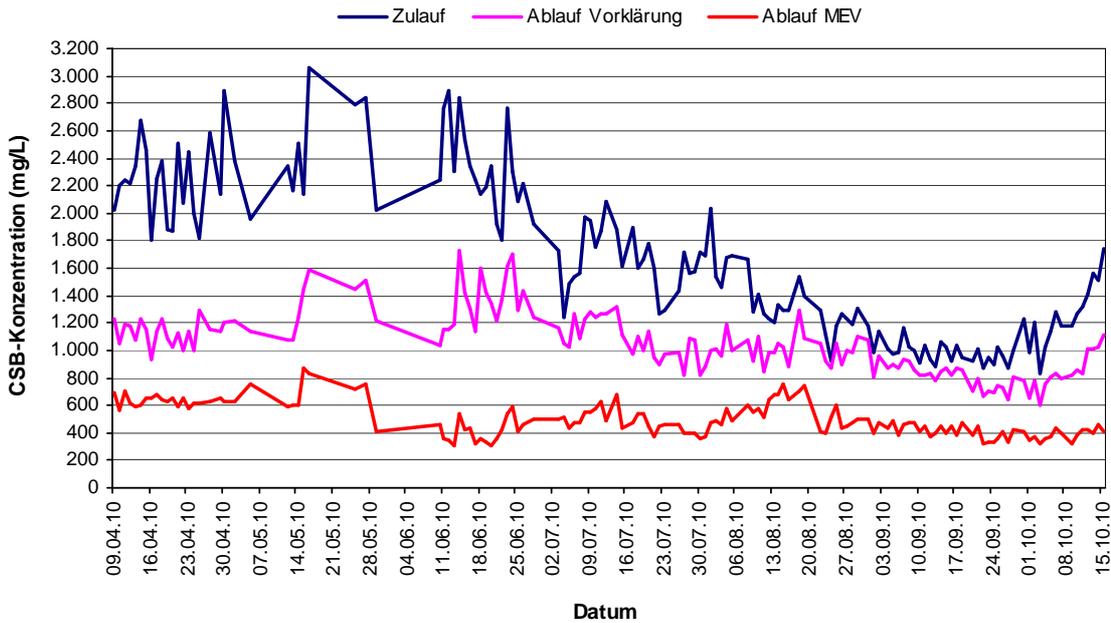


Abbildung 5-8: Veränderung der CSB-Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

In den Abbildungen 5-9, 5-10 und 5-11 sind die CSB- und $CSB_{gelöst}$ -Konzentration, der Wirkungsgrad, sowie die $CSB_{gelöst}/CSB$ -Verhältnisse der Vorklärung und des MEVs dargestellt.

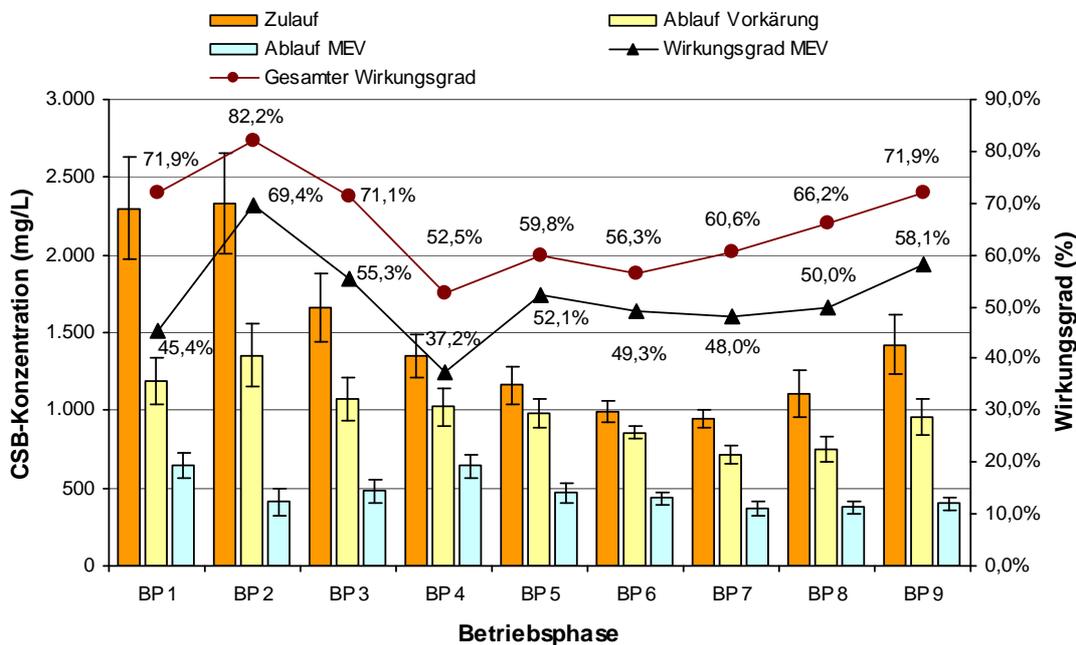


Abbildung 5-9: Veränderung der CSB-Konzentration und -Wirkungsgrad der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

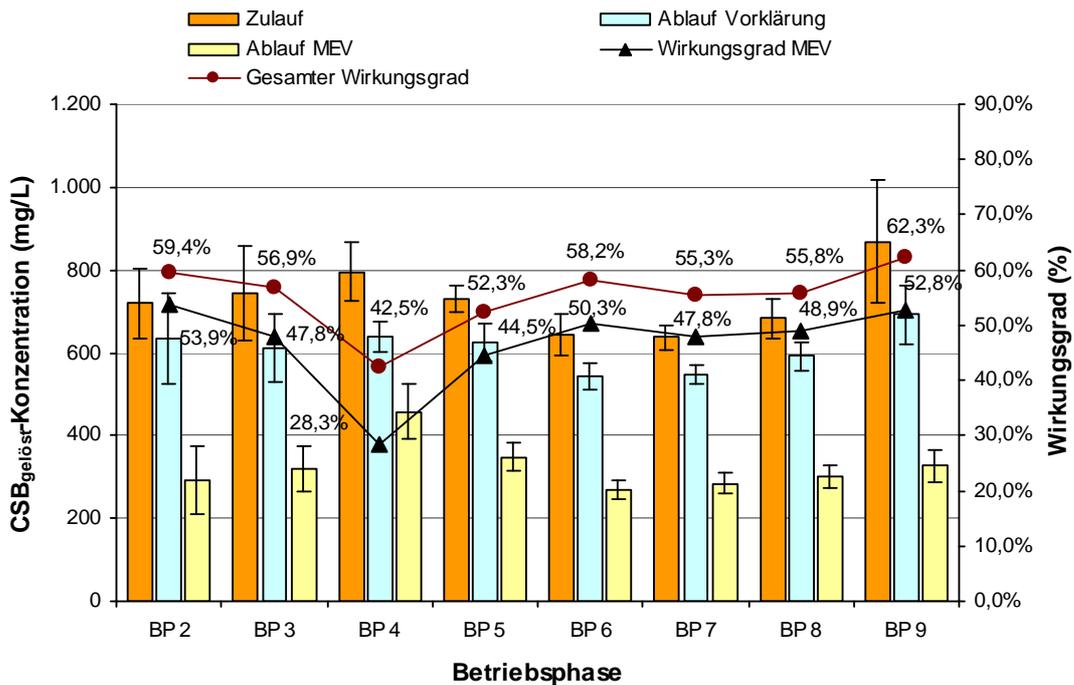


Abbildung 5-10: Veränderung der gelösten CSB-Konzentration und -Wirkungsgrad der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

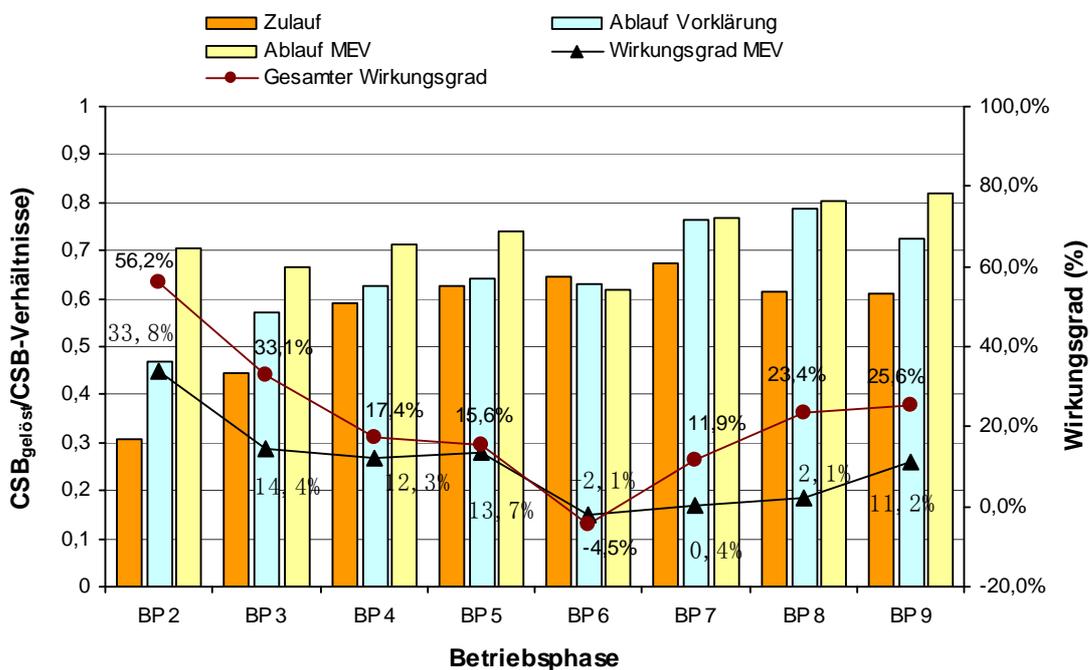


Abbildung 5-11: Veränderung der $CSB_{gelöst}/CSB$ -Verhältnisse der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

Abbildung 5-9 zeigt, dass während der Betriebsphasen die CSB-Konzentration des Zulaufs zwischen 1.000 mg/L und 2.300 mg/L schwankt. Nach der Vorklä rung wird die CSB-Fracht um durchschnittlich 30 % reduziert. Während der Papierproduktion fallen Hilfsmittel wie Talkum an, die aufgrund veralteter Fertigungsanlagen nur um 20-30 % abgebaut werden können. Die restlichen Hilfsmittel laufen ohne Behandlung ins Abwasser ab. Das Talkum adsorbiert die Schwebestoffe und Kolloide im Abwasser (Zhou *et al.* 2005). Im Mittelstufenabwasser sind noch Rücklaufschlämme aus der Kläranlage der Papierfabrik enthalten die ebenfalls Schwebstoffe und Kolloide adsorbieren können.

Mit dem MEV werden die CSB-Konzentrationen des Abwassers stark reduziert. Mit Hilfe der Mikroelektrochemischen Reaktion und Fällungsfähigkeit des Endproduktes (Fe^{3+}) des MEVs wird die CSB-Fracht des Abwassers stark reduziert. Die CSB-Wirkungsgrade schwanken während der kompletten Betriebsphasen zwischen 30-70 %. Unterschiede in den Betriebsphasen lassen sich durch unterschiedliche pH-Werte und Gelöst- Sauerstoffkonzentrationen erklären. Die CSB-Konzentration des Ablaufs des MEVs betragen ca. 350 bis 800 mg/L. Durch die Vorbehandlungsstufe wird die CSB-Fracht des Zulaufs insgesamt um ca. 65 % reduziert.

In Abbildung 5-10 und 5-11 wird gezeigt, dass die gelösten CSB-Anteile des Abwassers stark reduziert werden; der CSB-Wirkungsgrad beträgt ca. 50 %. Die gelösten organischen Verbindungen werden durch die Mikroelektrochemische Reaktion reduziert.

Nach der Vorbehandlungsstufe steigen die $\text{CSB}_{\text{gelöst}}/\text{CSB}$ -Verhältnisse um ca. 20 % an. Der Anteil der gesamten CSB-Fracht des Ablaufs beträgt ca. 75 %, da mit der Vorbehandlungsstufe die meisten Kolloide und die ungelöste CSB-Fracht reduziert werden.

❖ Veränderung der BSB_5 -Konzentration

Um die biologische Abbaubarkeit des Abwassers zu überprüfen, werden während der kompletten Betriebsphasen Proben genommen und die BSB_5 -Konzentration bestimmt. Die Veränderung der BSB_5 -Konzentration vor und nach der Vorbehandlung während der 9 Betriebsphasen ist in der folgenden Abbildung 5-12 dargestellt.

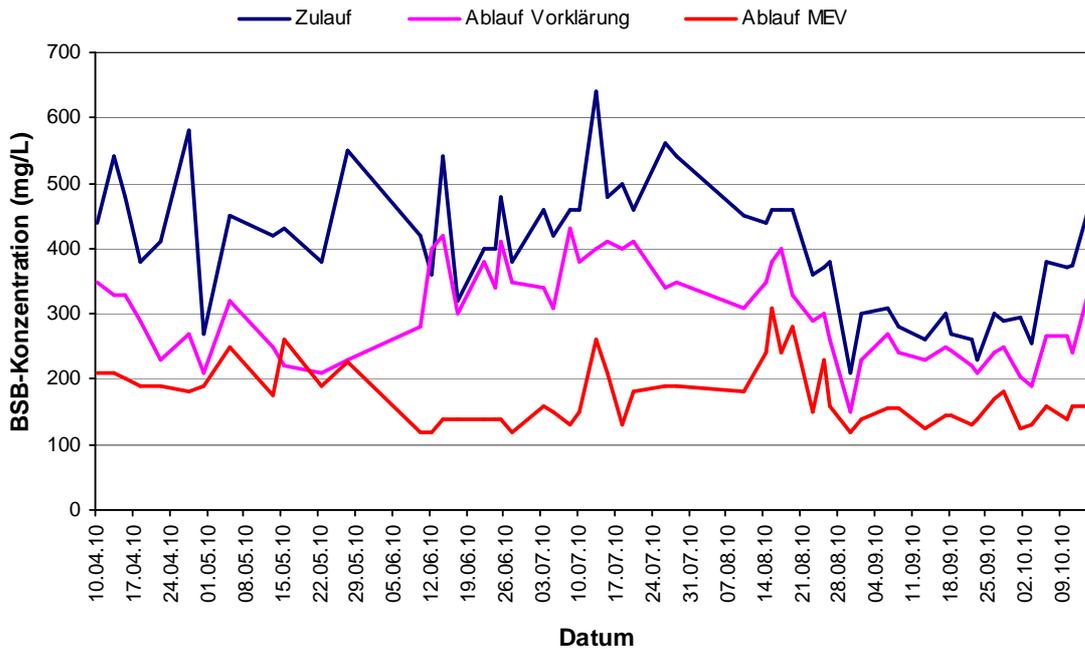


Abbildung 5-12: Veränderung der BSB₅-Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

In Abbildung 5-13 sind die BSB₅-Konzentration und der BSB₅-Wirkungsgrad der Vorklämung und des MEVs dargestellt.

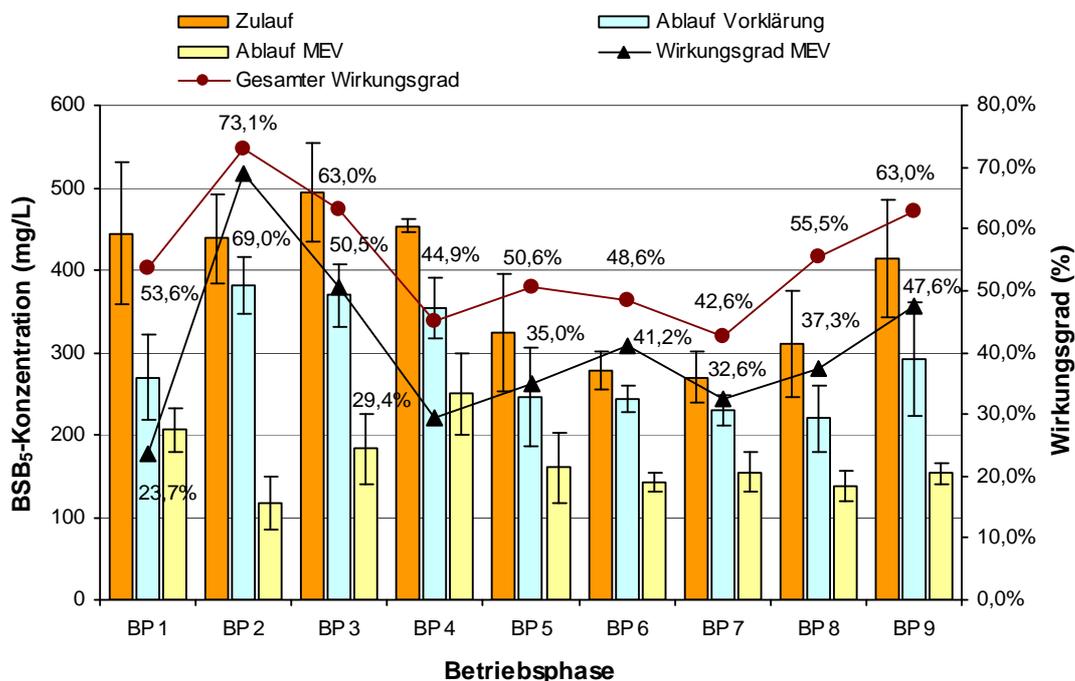


Abbildung 5-13: Veränderung der BSB₅-Konzentration und -Wirkungsgrad der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Abbildung 5-13 zeigt, dass nach der Vorklärung die BSB₅-Frachten des Abwassers um ca. 25 % reduziert werden können. Mit dem MEV wird die BSB₅-Fracht um ca. 40 % reduziert, was bedeutet, dass nach der Vorbehandlungsstufe ca. 55 % der BSB₅-Fracht des Abwassers abgebaut werden können. Normalerweise steigt die BSB₅-Konzentration nach dem MEV wegen dessen mikroelektrochemischen Reaktion an, da mit dem MEV unter sauren Bedingungen viele aktivierte Kationen [H] und Fe²⁺ verloren gehen, die mit den organischen Verbindungen im Abwasser reagieren und die die organischen Verbindungen aufspalten können (Meng *et al.* 2002). Die biologisch schwer abbaubaren Verbindungen wurden in leicht biologisch abbaubare Verbindungen umgewandelt. Aufgrund des Fällungspotentials der Kationen Fe³⁺ werden die meisten Schwebstoffe und ein Teil der gelösten organischen Verbindungen gefällt, sodass auch ein Teil der organischen Verbindungen (BSB₅-Fracht) reduziert wird.

❖ Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse

Um die Veränderung der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers während der gesamten Betriebsphasen nachzuweisen, werden die BSB₅/CSB-Verhältnisse von allen Proben berechnet. Die Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse vor und nach der Behandlung während der 9 Betriebsphasen wird in folgender Abbildung 5-14 dargestellt.

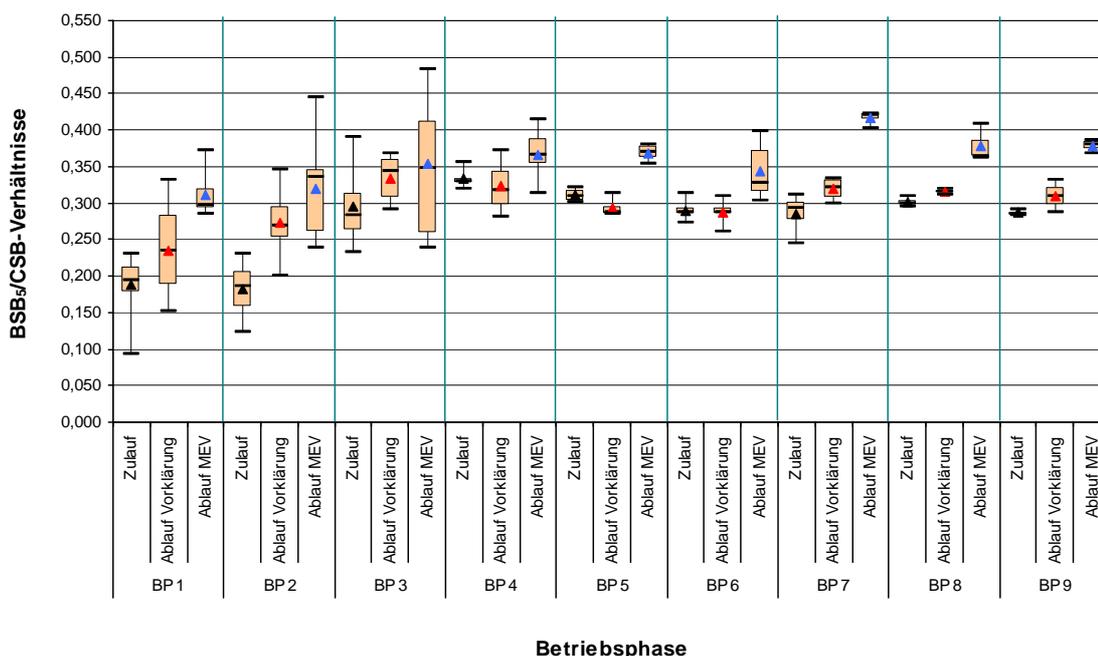


Abbildung 5-14: Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Aus Abbildung 5-14 ist zu erkennen, dass nach der Vorklärung die BSB₅/CSB-Verhältnisse des Abwassers häufig ansteigen. Einerseits sind die BSB₅-Frachten im Abwasser oft gelöst; andererseits kann nach der Vorklärung eine durchschnittliche Reduzierung der CSB-Fracht von 30 %, die vorrangig ungelöst ist, erreicht werden. Daher steigen die BSB₅/CSB-Verhältnisse des Abwassers an. Mit dem MEV stiegen die BSB₅/CSB-Verhältnisse um ca.

18 % an, was bedeutet, dass nach der Vorbehandlungsstufe die biologische Abbaubarkeit des Abwassers verbessert werden kann.

❖ Veränderung der TS-Konzentration

Um die Papierqualität zu verbessern, werden bei der Papierherstellung oft chemische Hilfsmittel eingesetzt, was den Nachteil mit sich bringt, dass aufgrund der veralteten Fertigungstechniken viele Chemikalienschlämme ins Abwasser ablaufen. Auch Rohstoffe wie Fasern laufen bei der Rohstoffvorbereitung ins Abwasser ab. Diese beiden Substanzen führen zu erhöhten TS-Konzentrationen im Abwasser. Die Veränderung der TS-Konzentration vor und nach der Behandlung während der 9 Betriebsphasen ist in folgender Abbildung 5-15 aufgezeigt.

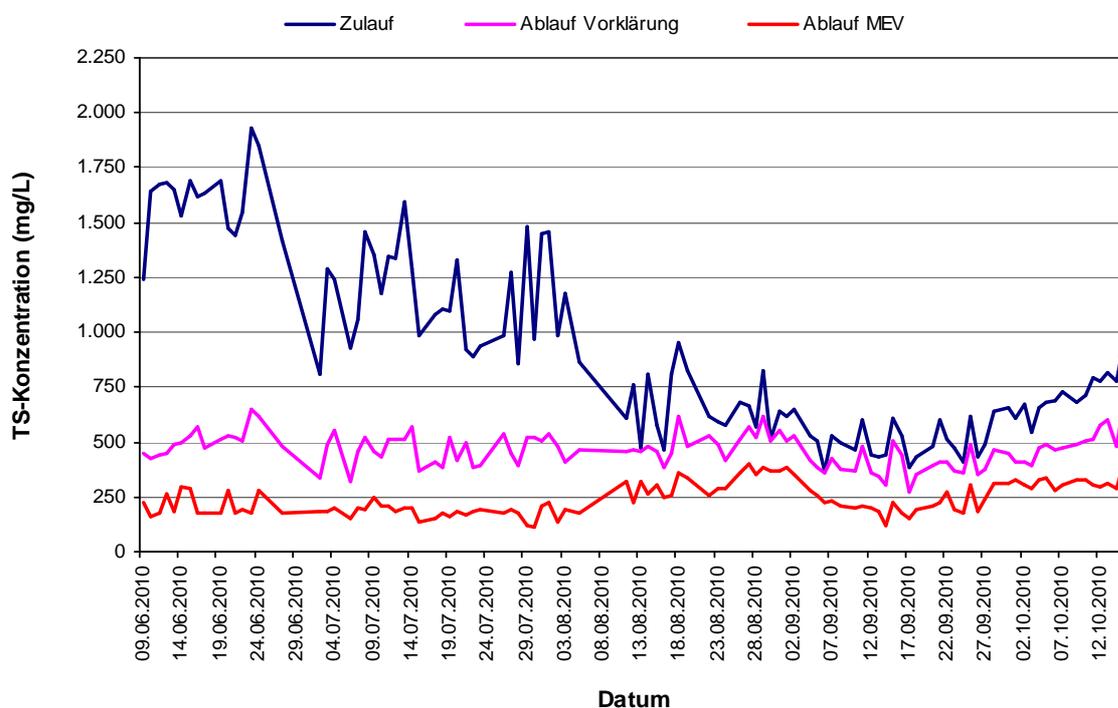


Abbildung 5-15: Veränderung der TS-Konzentration der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

In Abbildung 5-16 sind TS-Konzentration und TS-Wirkungsgrade der Vorklärung und des MEVs zu sehen.

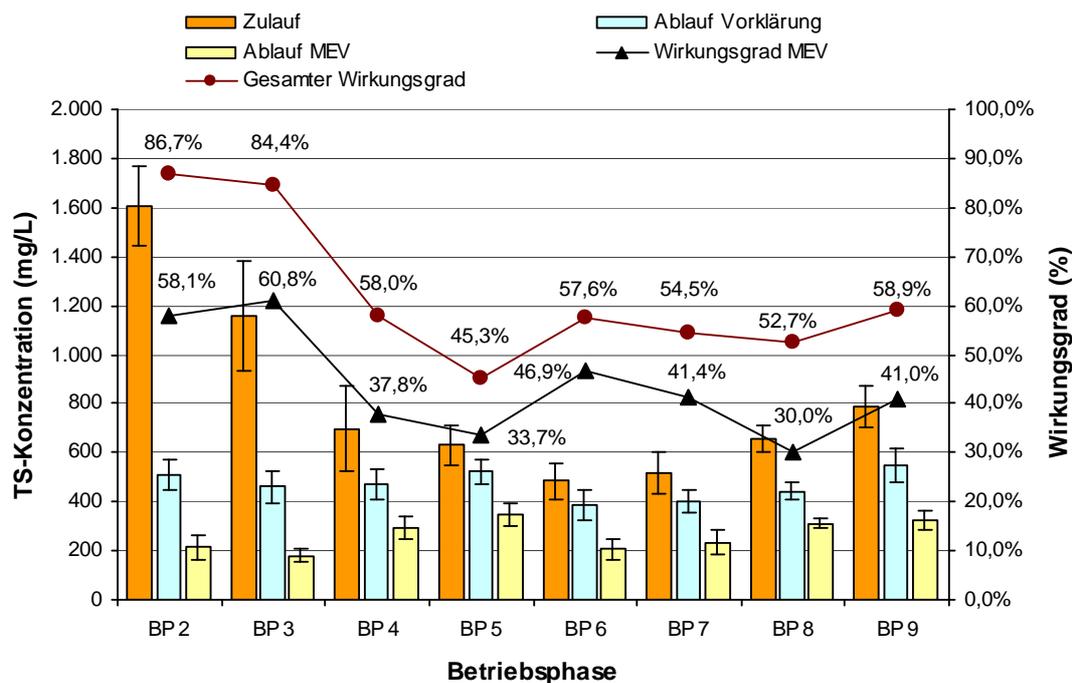


Abbildung 5-16: Veränderung der TS-Konzentration und des -Wirkungsgrades der Vorbehandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

Aus Abbildung 5-16 ist zu erkennen, dass bei den verschiedenen Betriebsphasen mit der Vorbehandlungsstufe ein TS-Wirkungsgrad von bis zu 60 % erreicht werden kann. Die meisten TS-Frachten werden durch Adsorption im MEV und aufgrund der Fällereffekte des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entfernt. Während des Betriebs sinken die Wirkungsgrade des MEV ab, da mit zunehmender Reaktionszeit des MEVs die Oberfläche der Eisenspäne desensibilisiert wird. Hierbei wird die Adsorptionsfähigkeit des MEVs reduziert, was auch für die Endprodukte Fe^{3+} gilt. Die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Komplexverbindungen werden bei der Hydrolyse-Reaktion von Fe^{3+} reduziert, was sich auch auf den Wirkungsgrad der TS-Konzentrationen negativ auswirkt.

❖ Veränderung der Färbung

Die Färbung des Mittelstufenabwassers in der Papierfabrik Qufu setzt sich aus zwei Quellen zusammen. Zum einen laufen bei der Zellstoffherstellung die meisten Lignine in die Schwarzlaug ab. Die wesentliche Färbung kommt aus dem im Abwasser gelösten Lignin (Li & Chen 1999). Die CSB-Frachten im Abwasser, ebenso wie die Färbung des Abwassers, steigen entsprechend stark an. Zum anderen verwendet man am Versuchsstandort Farbstoffe um Verpackungspapier herzustellen. Aufgrund veralteter Fertigungstechniken laufen große Molekülverbindungen aus dem Farbstoff ohne Vorbehandlung ins Abwasser ab, sodass die Färbung nochmals ansteigt. Die Veränderung der Färbung vor und nach der Behandlung während der 9 Betriebsphasen wird in Abbildung 5-17 aufgezeigt.

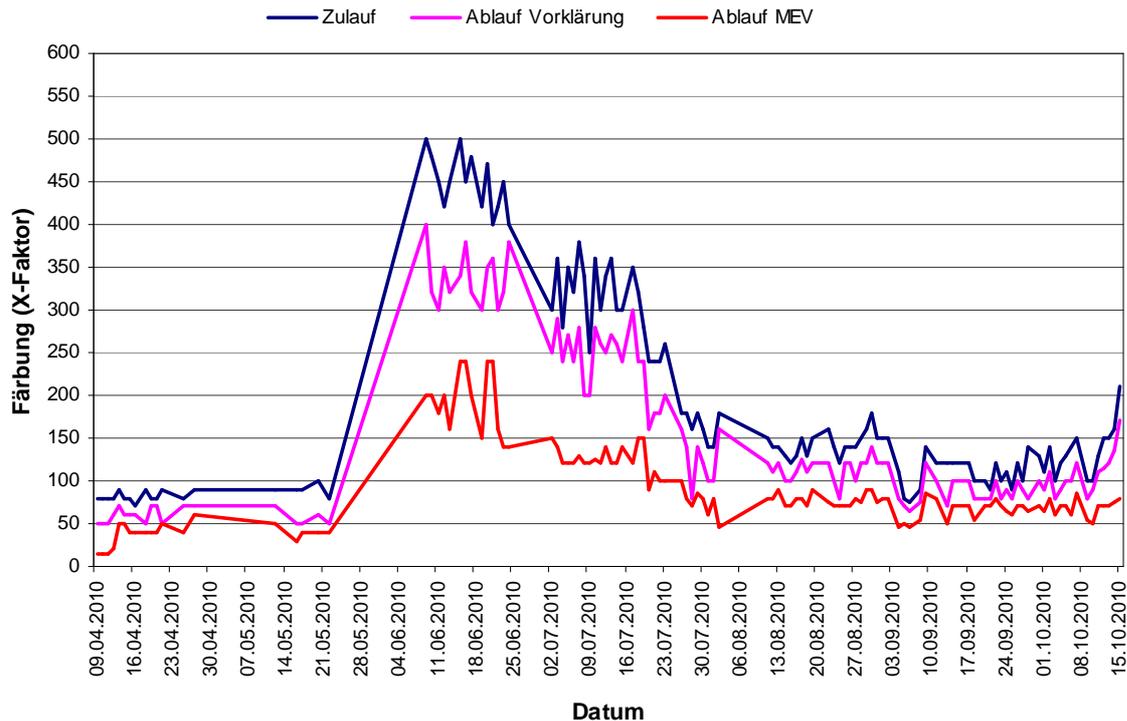


Abbildung 5-17: Veränderung der Färbung der Vorbehandlungsstufe während der kompletten Betriebsphasen

Abbildung 5-17 zeigt, dass während der ersten Betriebsphase (von Anfang April bis Ende Mai 2010) die Zulaufsfärbung bei einem sehr niedrigen Niveau liegt. Als Grund dafür wird vermutet, dass nach dem Frühlingsfest in China der Bedarf an Verpackungsmaterial deutlich gesunken ist und somit weniger Papier produziert wurde. Nach der ersten Betriebsphase (bis 28. Mai 2010) ist ein deutlicher Anstieg der Färbung zu verzeichnen; während der zweiten und der dritten Phase (von Anfang Juni bis Ende Juli 2010) ist weiterhin ein erhöhtes Niveau zu erkennen, da wieder mehr Verpackungspapier hergestellt wurde, um den wieder ansteigenden Bedarf auszugleichen. In den darauffolgenden Phasen (4-9) pendelt sich die Färbung wieder auf ein Normalniveau (100–180 X-Faktor) ein. In Abbildung 5-18 sind Färbung und deren Wirkungsgrad aufgrund der Vorklärung und des MEVs dargestellt.

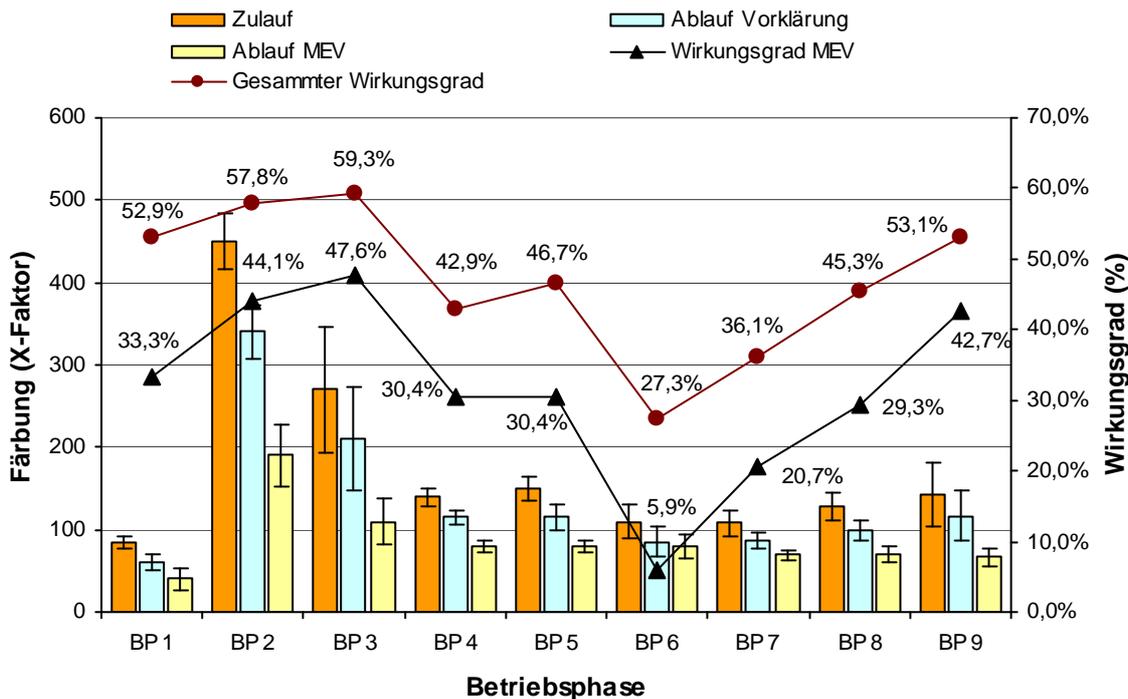


Abbildung 5-18: Veränderung der Färbung der Vorbehandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Aus Abbildung 5-18 ist zu erkennen, dass in der 1. Betriebsphase, wegen der niedrigen Verpackungsproduktion, nur eine minimale Färbung des Abwassers zu erkennen ist. Hierbei betragen die Zulauffärbungen ca. 80 bis 90 X-Faktoren. Während der 2. und 3. Betriebsphase steigt die Zulauffärbung des Abwassers deutlich an; die Färbung beträgt hier ca. 250 bis 500 X-Faktoren. Von der 4. bis zur 9. Betriebsphase beträgt die Zulauffärbung des Abwassers etwa 100 bis 180 X-Faktoren. Nach der Vorklärung wird die Färbung des Abwassers, aufgrund der Reduzierung der CSB-Fracht, entsprechend um ca. 20 % reduziert. Durch das MEV wird die Färbung des Abwassers weitestgehend um ca. 30-40 % gesenkt. Der komplette Wirkungsgrad der Vorbehandlungsstufe beträgt ca. 45 %.

Durch das MEV wird die Färbung im Abwasser weitestgehend beseitigt. Die Azo-Bindungen (-N=N-) der Farbstoffe wurden durch Reduktionseffekte des Eisens und durch aktivierte $[H^+]$ beim MEV zerstört, so dass auch Chromophore vernichtet wurden (Zhang & Xu 1995). Die Struktur des Lignins im Abwasser wird durch die mikroelektrochemische Reaktion des MEVs verändert, wodurch die Färbung des Abwassers reduziert wird. Mit der Hydrolyse-Reaktion der $[Fe^{3+}]$ -Ionen werden viele $Fe(OH)_3$ -Kolloide erzeugt, womit die meisten Farbstoffe von den aktivierten Kolloiden adsorbiert werden.

5.3.2.2 Aerob-aerobe Behandlungsstufe (Hochlastbelebung + Biofilter I)

Nach der Vorbehandlungsstufe werden zwei Straßen mit jeweils zwei Stufen aerob/aerob und anaerob/aerob nachgeschaltet. Die aerobe Behandlungsstufe ist in Form einer Hochlastbelebungsstufe ausgeführt; hinter der Hochlastbelebung ist ein vertikal durchströmtes Nachklär-

becken angeordnet. Den biologischen Reaktoren wird ein biologisch aktivierter Filter (Biofilter) nachgeschaltet.

Während der gesamten Betriebsphasen werden die wichtigen Abwasserparameter des Zu- und Ablaufs der Hochlastbelebung sowie des Biofilters I bestimmt. Sie sind in der folgenden Tabelle A5-4 und A5-5 im Anhang zusammengefasst.

Aus diesen Tabellen ist zu erkennen, dass mit der Hochlastbelebung die CSB-Fracht um ca. 37 % bis maximal 63 % reduziert werden kann. Die gelösten CSB-Frachten können um ca. 34 % bis maximal 60 % entfernt werden. Die BSB₅-Konzentration kann um ca. 55 % bis maximal 90 % und die TS-Fracht um 38,5 % bis maximal 89,3 % reduziert werden. Der Wirkungsgrad der Färbung beträgt ca. 26 % bis maximal 86 %. Mit dem Biofilter I beträgt der Wirkungsgrad der CSB-, der BSB₅-, der TS-Konzentration und Färbung ca. 22 % bis maximal 55 %, 48 % bis maximal 71 %, 55 bis maximal 70 % und 26 % bis maximal 61 %. Im Vergleich mit dem Biofilter I können viel mehr gelöste CSB-Frachten durch die Hochlastbelebung reduziert werden. Der CSB-Wirkungsgrad beträgt ca. 34 % bis maximal 61 %. Nach der Hochlastbelebung werden die BSB₅/CSB-Verhältnisse des Abwassers von durchschnittlich ca. 0,36 auf ca. 0,12 reduziert. Mit dem Biofilter I wurden die BSB₅/CSB-Verhältnisse durchschnittlich weiter bis auf ca. 0,08 reduziert.

❖ Veränderung der CSB-Konzentration

Die Veränderung der CSB-Konzentration vor und nach der aerob-aeroben Behandlungsstufe ist in Abbildung 5-19 für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt.

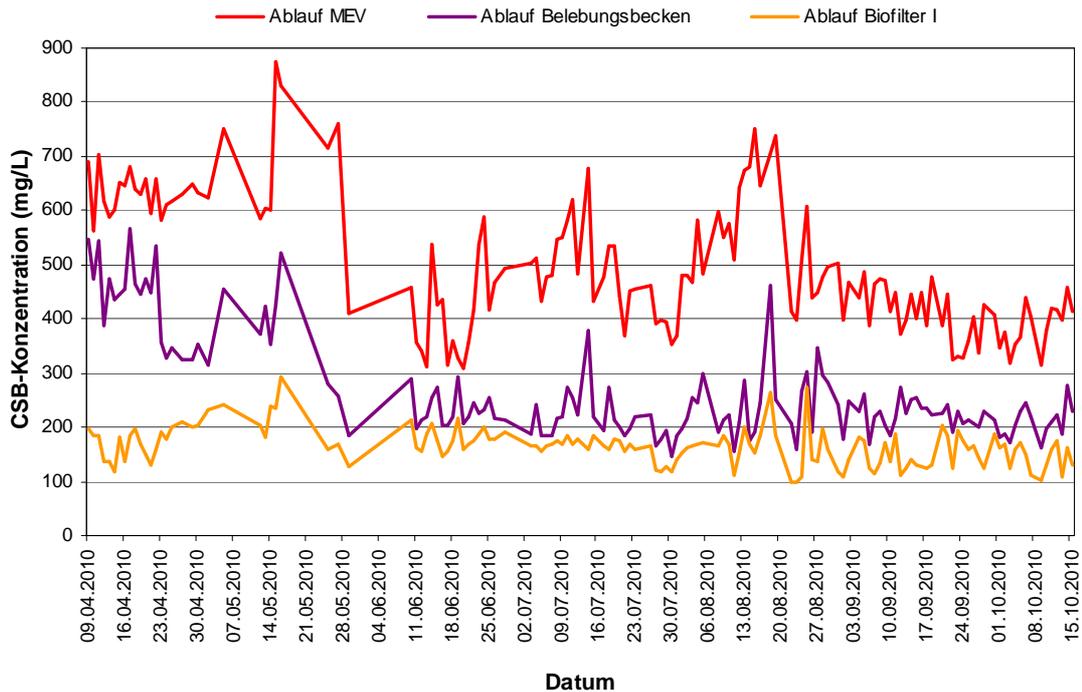


Abbildung 5-19: Veränderung der CSB-Konzentration der aerob-aerobe Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Ausgehend von den Daten in Tabelle A5-4 und A5-5 wurden die folgenden Abbildungen 5-20, 5-21 und 5-22 mit CSB-Konzentration, CSB_{gelöst}-Konzentration und CSB_{gelöst}/CSB-Verhältnissen erstellt.

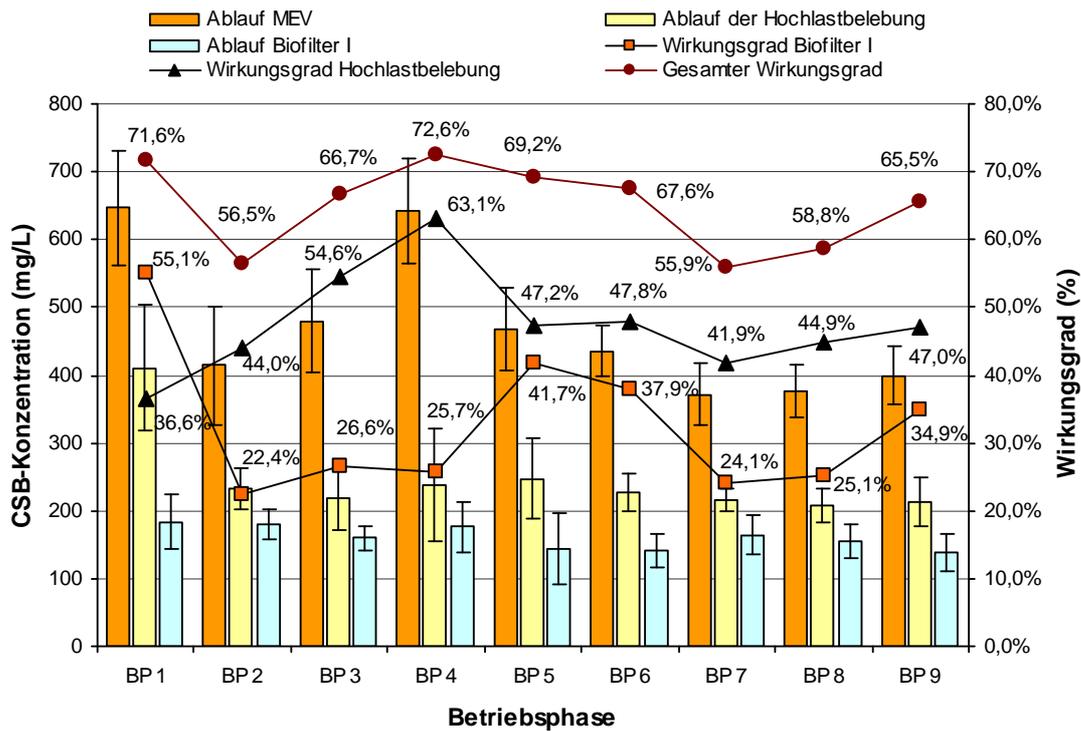


Abbildung 5-20: Veränderung der CSB-Konzentration und des -Wirkungsgrades der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

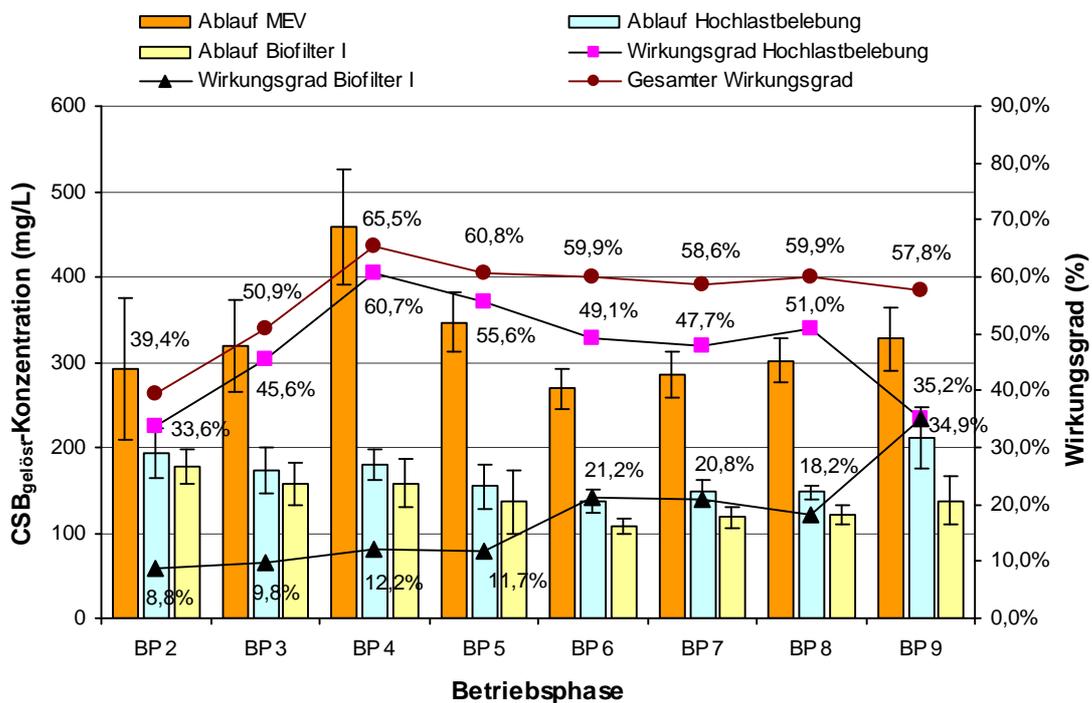


Abbildung 5-21: Veränderung der CSB_{gelöst}-Konzentration und des -Wirkungsgrades der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

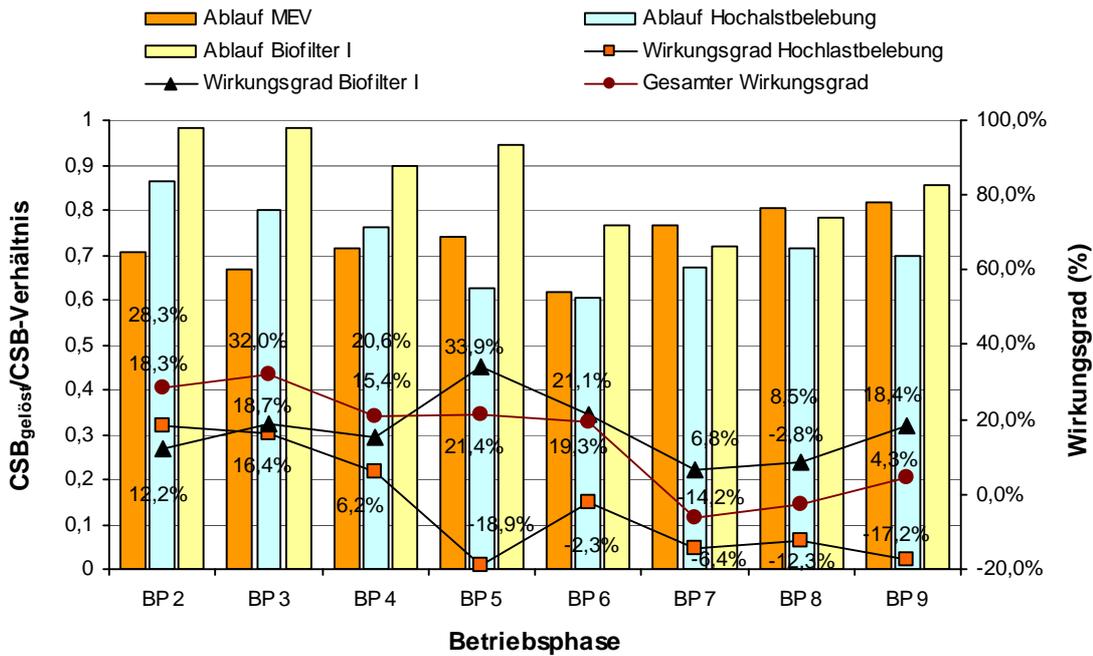


Abbildung 5-22: Veränderung des $CSB_{gelöst}/CSB$ -Verhältnis der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

Aus Abbildung 5-20 kann abgeleitet werden, dass mit der Hochlastbelegung die CSB-Konzentration des Abwassers reduziert wurde. Die CSB-Wirkungsgrade betragen durchschnittlich ca. 45 %. Unter Einbeziehung des Biofilters I betragen die CSB-Wirkungsgrade durchschnittlich ca. 65 %. Aufgrund der unterschiedlichen Betriebsbedingungen sind die CSB-Wirkungsgrade bei den verschiedenen Betriebsphasen unterschiedlich.

In Abbildung 5-21 wird gezeigt, dass mit der Hochlastbelegung die gelöste CSB-Konzentration des Abwassers reduziert werden kann. Die $CSB_{gelöst}$ -Wirkungsgrade betragen durchschnittlich ca. 50 %, während der $CSB_{gelöst}$ -Wirkungsgrad des Biofilters I bei ca. 20 % liegt. Der gesamte Wirkungsgrad der aerob-aeroben Behandlungsstufe beläuft sich auf ca. 65 %, so dass nach der aerob-aeroben Behandlungsstraße noch ca. 150 mg/L CSB-Fracht ins Gewässer ablaufen.

Abbildung 5-22 macht deutlich, dass nach dem MEV das $CSB_{gelöst}/CSB$ -Verhältnis durchschnittlich 0,7 beträgt und nach der Hochlastbelegung kaum verändert ist. Daraus lässt sich schließen, dass mit der Hochlastbelegung mehr gelöste als suspendierte CSB-Frachten abgebaut werden können. Die $CSB_{gelöst}/CSB$ -Verhältnisse steigen nach dem Biofilter I wieder auf ca. auf 0,9 an, was bedeutet, dass im Biofilter I die suspendierten CSB-Frachten durch Adsorption und Filtration beseitigt werden.

❖ Veränderung der BSB_5 -Konzentration

Die Veränderung der BSB_5 -Konzentration vor und nach der aerob-aeroben biologischen Behandlungsstufe ist in Abbildung 5-23 dargestellt.

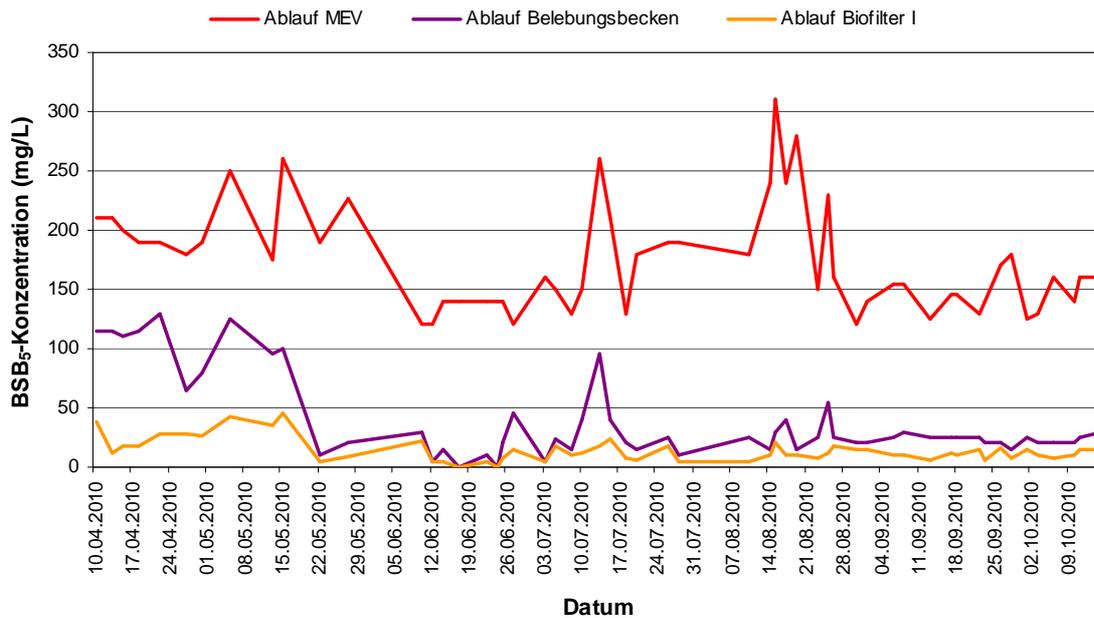


Abbildung 5-23: Veränderung der BSB₅-Konzentration der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

In Abbildung 5-24 sind die Veränderungen der BSB₅-Konzentration bei der aerob-aeroben Behandlungsstufe zusammengestellt.

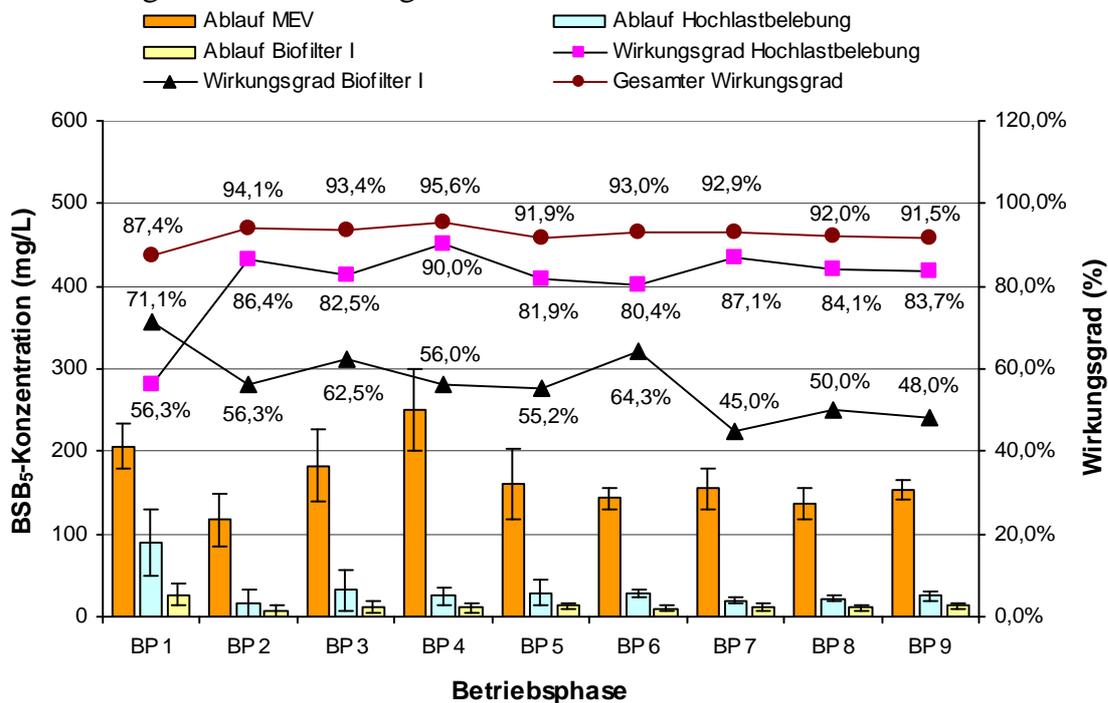


Abbildung 5-24: Veränderung der BSB₅-Konzentration und des BSB₅-Wirkungsgrads der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Aus Abbildung 5-24 wird deutlich, dass mit der Hochlastbeleb die BSB₅-Konzentration des Abwassers reduziert wurde. Die BSB₅-Wirkungsgrade betragen durchschnittlich ca.

80 %. Mit dem Biofilter I betragen die BSB₅-Wirkungsgrade durchschnittlich ca. 55 %. Der gesamte BSB₅-Wirkungsgrad der aerob-aeroben Behandlungsstufe beträgt ca. 95 %.

❖ Veränderung des BSB₅/CSB-Verhältnisses

Um die Veränderung der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers während der gesamten Betriebsphasen festzustellen, werden die BSB₅/CSB-Verhältnisse von allen Proben berechnet. Die Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse vor und nach den Behandlungsstufen während der 9 Betriebsphasen wird in folgender Abbildung 5-25 dargestellt.

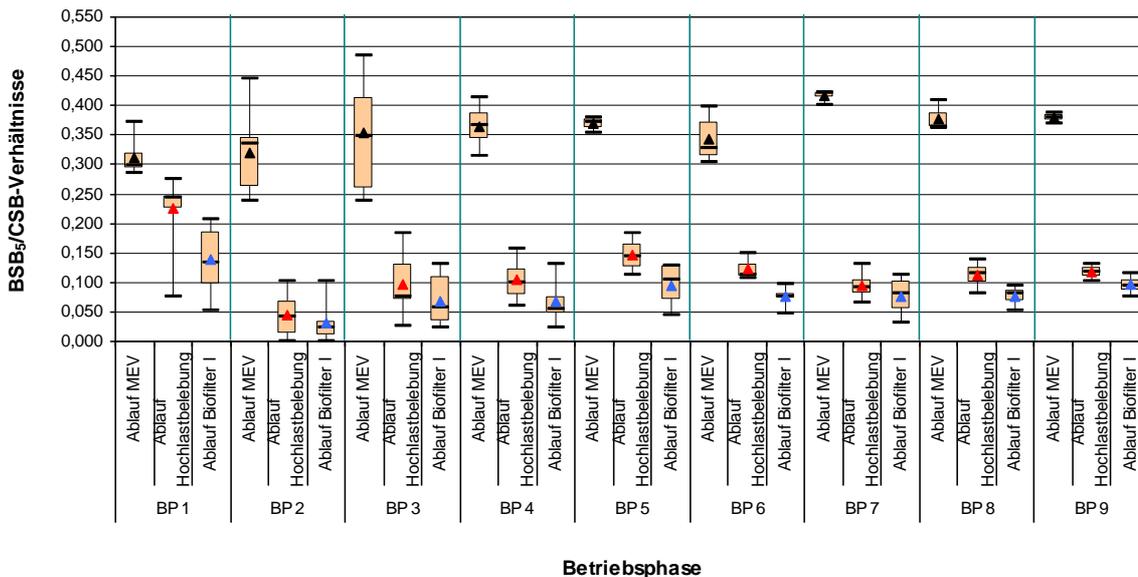


Abbildung 5-25: Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

In Abbildung 5-25 wird gezeigt, dass nach der Nachklärung der Hochlastbelebung die BSB₅/CSB-Verhältnisse des Abwassers von durchschnittlich ca. 0,36 auf ca. 0,12 absinken. Mit dem Biofilter wurden die BSB₅/CSB-Verhältnisse von durchschnittlich ca. 0,12 auf ca. 0,08 reduziert. Es ist somit schwierig eine weitere biologische Behandlungsstufe zur Reduzierung der organischen Schadstoffe nachzuschalten.

❖ Veränderung der TS-Konzentration

Die Veränderung der TS-Konzentration vor und nach der Behandlung während der 9 Betriebsphasen wird in Abbildung 5-26 dargestellt.

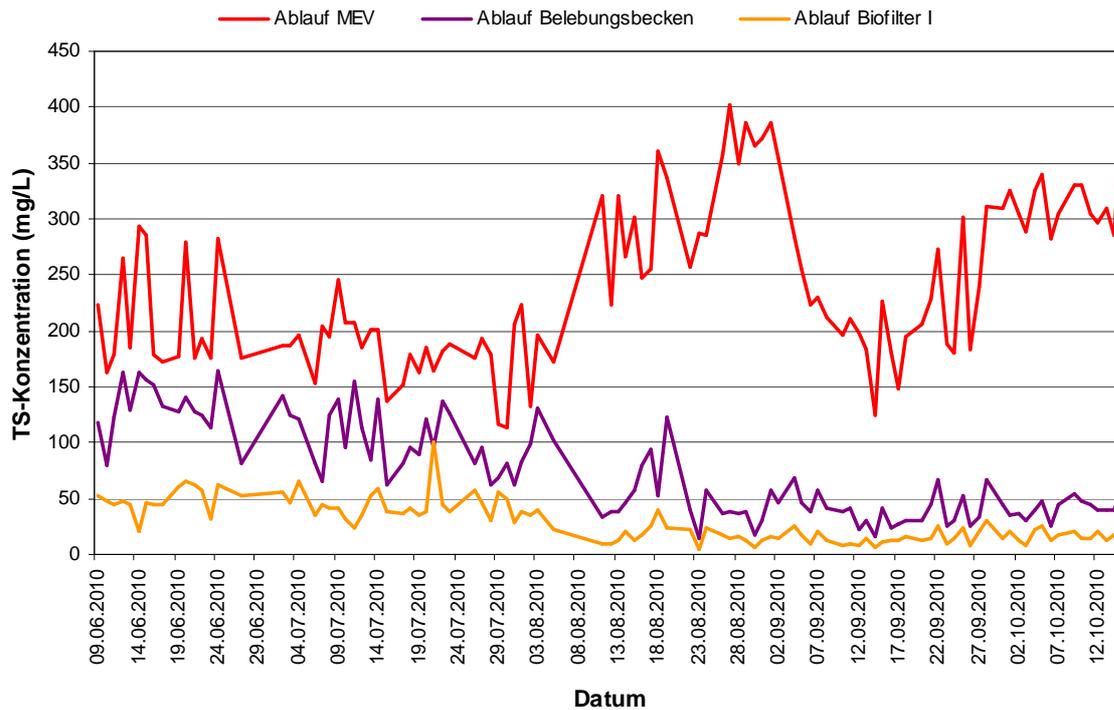


Abbildung 5-26: Veränderung der TS-Konzentration der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

Mit den Daten der Tabelle A5-4 und A5-5 im Anhang wurde die folgende Abbildung 5-27 bezüglich der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades der aerob-aeroben Behandlungsstufe erstellt.

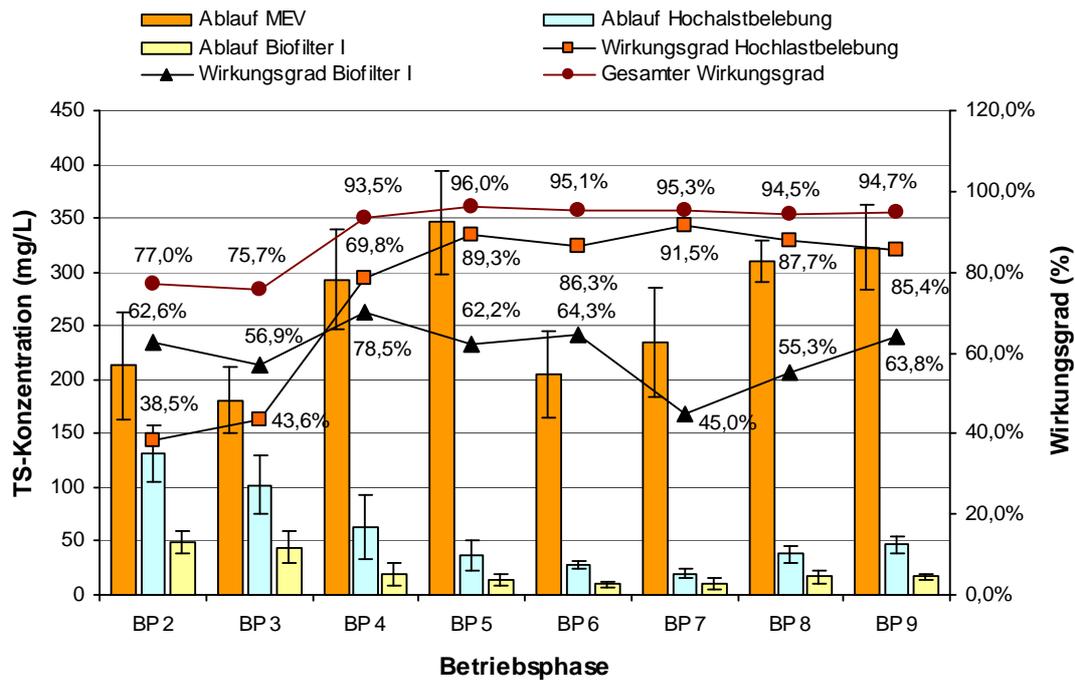


Abbildung 5-27: Veränderung der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrads der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

In Abbildung 5-27 wird verdeutlicht, dass die TS-Zulaufkonzentration der aerob-aeroben Behandlungsstufe ca. 200-350 mg/L beträgt. Nach der Behandlung mit der Hochlastbeleb. wird die TS-Konzentration auf ca. 60 mg/L reduziert. Nach der Behandlung im Biofilter I beträgt die TS-Konzentration nur noch ca. 20 mg/L.

❖ Veränderung der Färbung

Die Veränderung der Färbung vor und nach der Behandlung wird in folgender Abbildung 5-28 aufgezeigt.

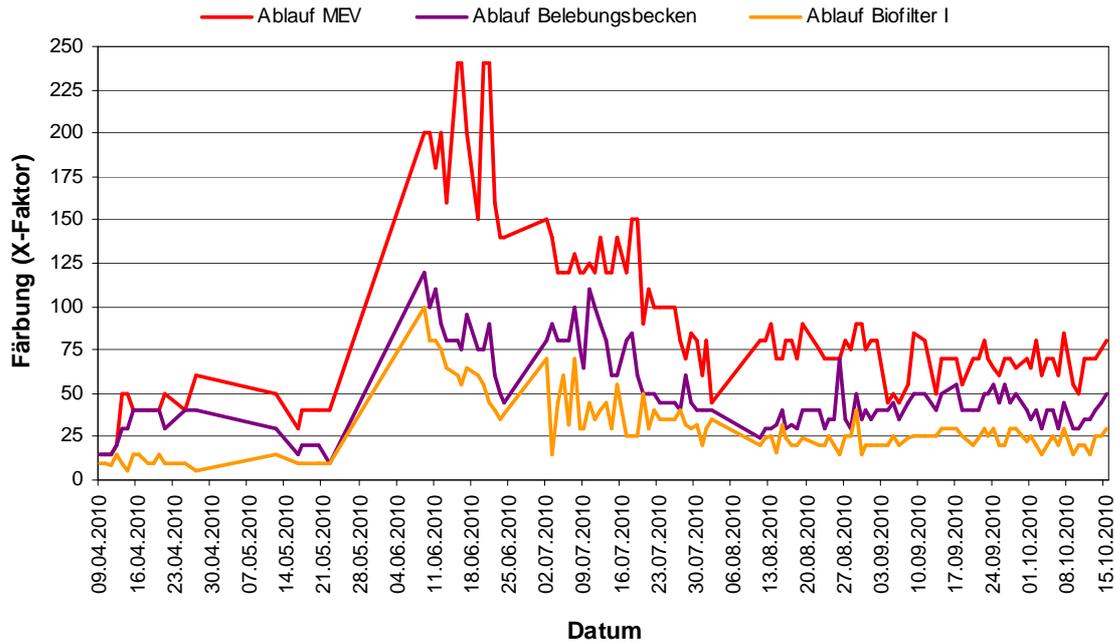


Abbildung 5-28: Veränderung der Färbung mit der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

In Abbildung 5-28 verhält es sich ebenso wie in Abbildung 5-17. Nach der Behandlung des Abwassers mit dem MEV, dem Belebtschlammverfahren und dem Biofilter wird die Färbung entsprechend reduziert.

Mit den Daten der Tabelle A5-4 und A5-5 im Anhang wurde die folgende Abbildung 5-29 erstellt.

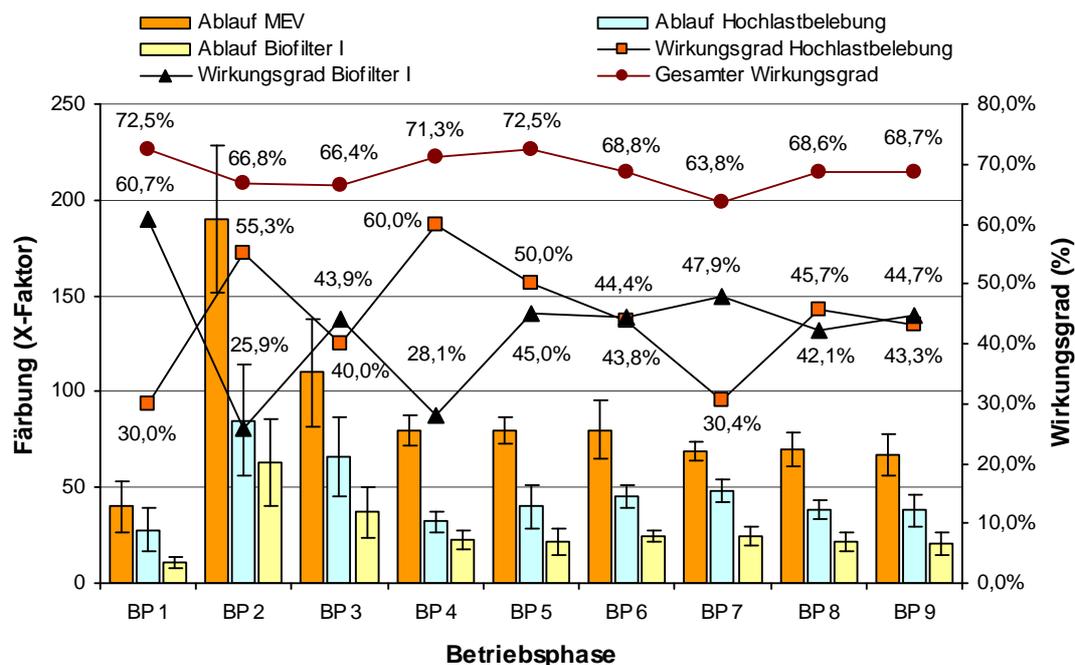


Abbildung 5-29: Veränderung der Färbung und deren Wirkungsgrad der aerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Abbildung 5-29 zeigt, dass die Färbung des Zulaufwassers zwischen einem Faktor von ca. 80 bis 180 schwankt. Während der 1. Betriebsphase hat die Färbung des Zulaufs aufgrund eines geringeren Anteils an Verpackungspapier einen relativ geringen Wert (ca. 40 X-Faktor). Mit der aerob-aeroben Behandlungsstufe wird die Färbung des Abwassers insgesamt um ca. 70 % reduziert. Mit der Hochlastbelebungsstufe wird die Färbung genau wie beim Biofilter I auf ca. 45 % reduziert. Die Ablauffärbung mit der aerob-aeroben Behandlungsstufe beträgt nur noch ca. 28 X-Faktor und kann somit den staatlichen Emissionsstandard erreichen. Mit den biologischen Behandlungsverfahren kann die Färbung im Papierabwasser nur sehr ineffektiv behandelt werden, wobei die Färbung sogar ansteigen kann (Mo et al. 2003).

5.3.2.3 Anaerob-aerobe Behandlungsstufe (UASB-Reaktor + Biofilter II)

Um den Wirkungsgrad der aerob-aeroben Behandlungsstufe bewerten und vergleichen zu können, wurde eine zweite halbtechnische Behandlungsstufe (anaerob-aerobe Behandlungsstufe) parallel in Betrieb genommen. Die anaerobe Behandlungsstufe besteht aus einem UASB-Reaktor. Hinter diesen wurde ein Biofilter geschaltet. Um eine höhere Ausbeute bei der Zellstoffherstellung zu erzielen, wird während des Kochprozesses $33,33 \text{ m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_3$ (300 g/L) pro Tag als Hilfsmittel in die Kochkessel dosiert. Daher enthält das Abwasser SO_3^{2-} . Um die Papierqualität zu verbessern werden beim Papierbildungsprozess viele Chemikalien als Hilfsmittel verwendet. Täglich werden deshalb 3,75 Tonnen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zur Papierbildung hinzudosiert. Aufgrund der veralteten Fertigungstechnik zur Papierbildung laufen ca. 70-80 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ins Abwasser ab, weshalb im Weißwasser ca. $1.200 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$ zu finden sind. Das Mittelstufenabwasser enthält ca. $90-120 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$.

Während des Mikro-Elektrolyse-Vorfahrens wurde zur pH-Wert-Regelung Schwefelsäure ins Abwasser dosiert. Bei diesem Prozess wird daher eine größere Menge SO_4^{2-} dem Abwasser zugeführt. Daher steigt die SO_4^{2-} -Konzentration nach dem MEV auf ca. 180-220 mg/L an.

Die beiden Ionen (SO_3^{2-} und SO_4^{2-}) werden im UASB-Reaktor durch sogenannte SRB-Bakterien (Sulfate-reducing bacteria) in das Reduktionsmittel S^{2-} umgewandelt. Falls die Fe^{3+} -Ionen aus dem MEV während der pH-Wert-Regelung nicht komplett in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ umgewandelt werden können, werden sie als Fe^{3+} -Ionen in den UASB-Reaktor geleitet und zu Fe^{2+} reduziert.

Die Reduktionsmittel (S^{2-} , Fe^{2+} usw.) im Ablauf des UASB-Reaktors beeinflussen sehr stark die Bestimmung der CSB-Konzentration im Abwasser. Um die CSB-Ablaufkonzentration des UASB-Reaktors zu bestimmen, wird die TOC-Konzentration (Total Organic Carbon) des Ablaufs gemessen. Anschließend wird die CSB-Konzentration mit Hilfe der TOC/CSB-Verhältnisse berechnet.

Um das TOC/CSB-Verhältnis zu bestimmen, wird die TOC- und CSB-Konzentration des Abwassers bei der aerob-aeroben Behandlungsstraße (MEV - Hochlastbelebung - Biofilter I) gemessen. Die TOC/CSB-Verhältnisse des Abwassers hängen von den Rohstoffen ab. Von der 1. bis zur 5. Betriebsphase wird größtenteils Stroh (ca. 70-75 %) in der Papierfabrik als Rohstoff zur Zellstoffherstellung verwendet. Während der 6. bis 9. Betriebsphase wurde die Zellstoffproduktion um 1/3 reduziert. Die Zusammensetzung der Rohstoffe war wie folgt: Stroh ca. 55 % und Holz ca. 45 %.

Die Abbildungen 5-28 und 5-29 zeigen die Abhängigkeit zwischen der TOC- und der CSB-Konzentration.

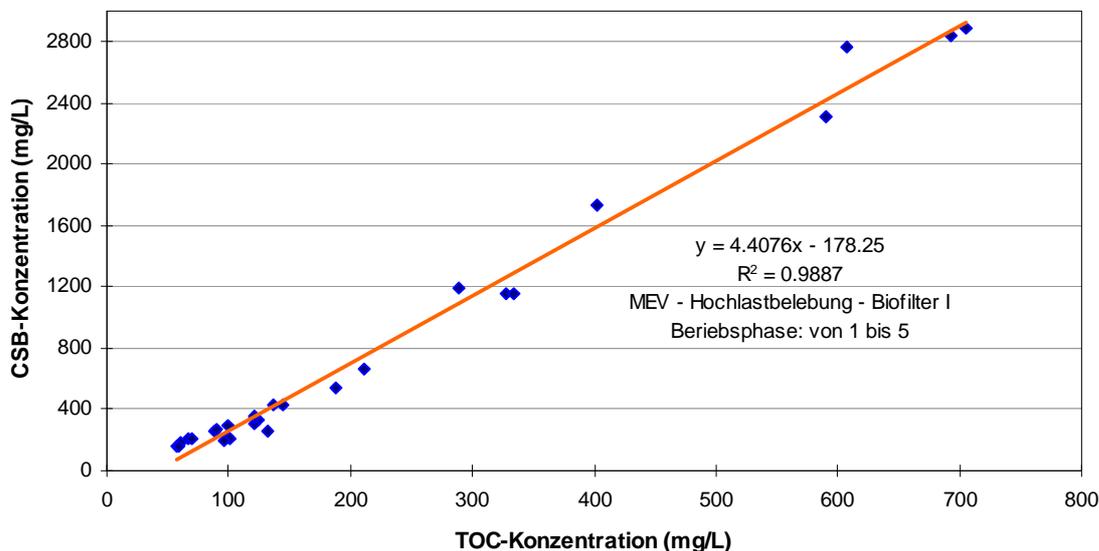


Abbildung 5-30: CSB-TOC Verhältnis während den Betriebsphase von 1 bis 5 bei der aerob-aeroben Behandlungsstraße

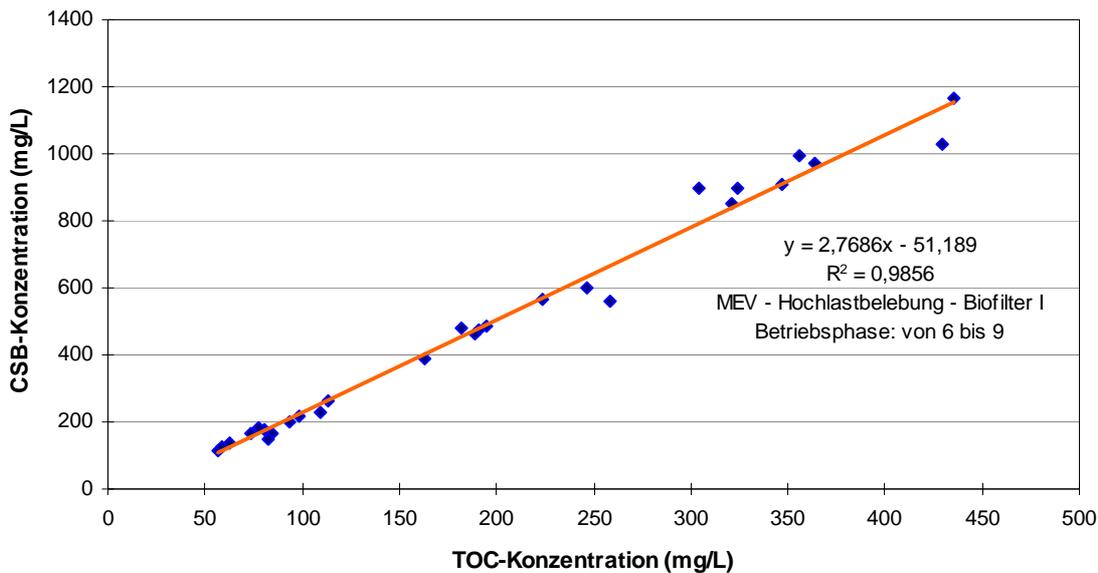


Abbildung 5-31: CSB-TOC Verhältnis während den Betriebsphase von 6 bis 9 bei der aerob-aeroben Behandlungsstraße

Abbildung 5-30 zeigt, dass während den Betriebsphasen 1 bis 5 und 6 bis 9 die CSB-Konzentration linear von der TOC-Konzentration abhängig ist. Mit den in den Abbildungen genannten linearen Gleichungen können die CSB-Konzentrationen des Ablaufs aus dem UASB-Reaktor berechnet werden.

Während der genannten Betriebsphasen werden die wichtigen Parameter des Ablaufs des UASB-Reaktors und des Biofilters II bestimmt und in Tabelle A5-6 und A5-7 im Anhang zusammengefasst.

In den folgenden Abbildungen werden die Wirkungsgrade der anaerob-aeroben Behandlungsstufe bezüglich der CSB-, BSB₅- und TS-Konzentrationen dargestellt.

❖ CSB-Wirkungsgrad

Die Veränderung der CSB-Konzentration infolge der anaerob-aeroben Behandlung wird in der folgenden Abbildung 5-32 gezeigt.

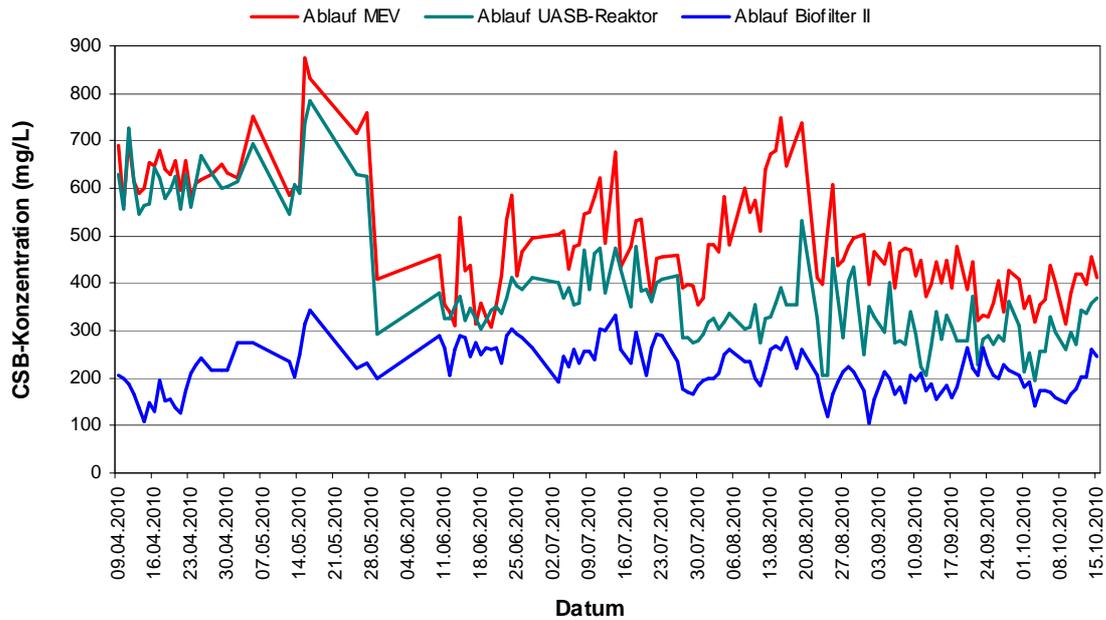


Abbildung 5-32: Veränderung der CSB-Konzentration der anaerob-aeroben Behandlungsstufe

Mit den Daten in Tabelle A5-6 und A5-7 im Anhang werden die folgenden Abbildungen 5-33, 5-34 und 5-35 bezüglich der Veränderung der CSB-Konzentration, der $CSB_{gelöst}$ -Konzentration und der $CSB_{gelöst}/CSB$ -Verhältnisse der anaerob-aeroben Behandlungsstufe aufgezeigt.

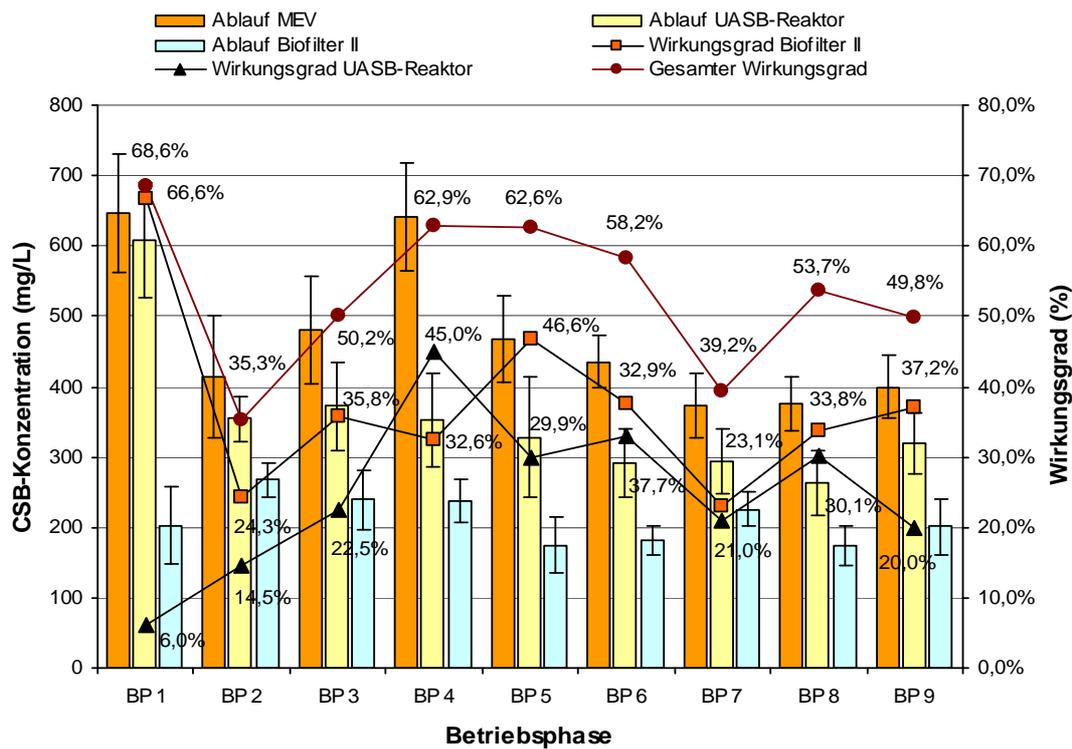


Abbildung 5-33: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrads der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

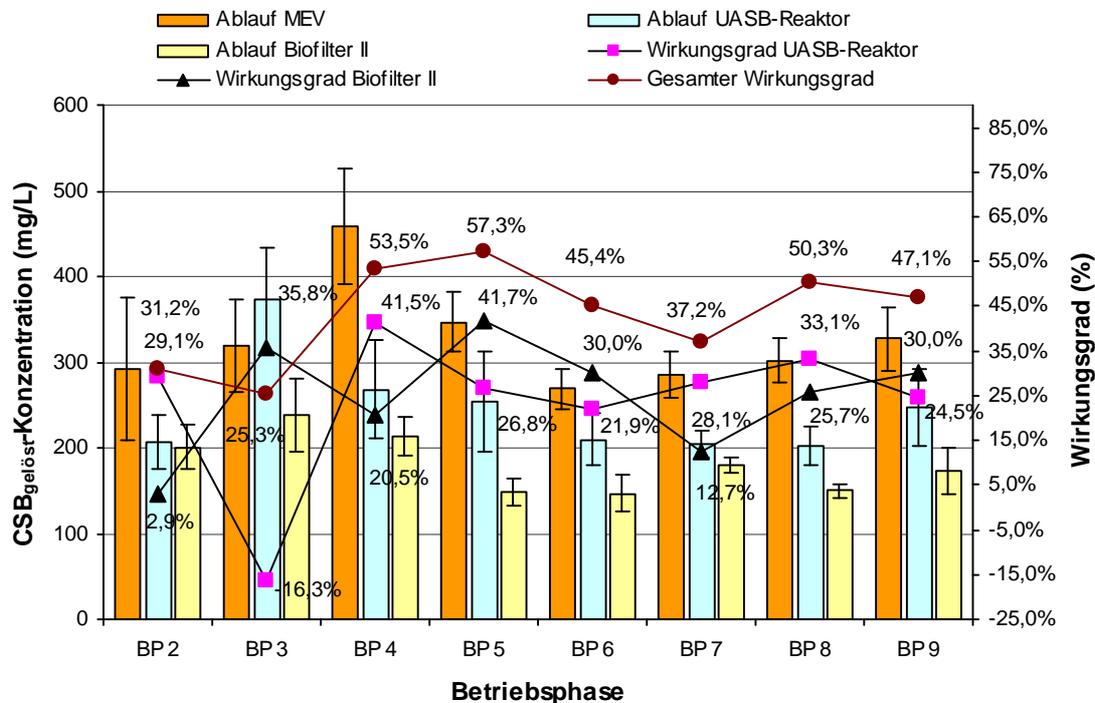


Abbildung 5-34: Veränderung der CSB_{gelöst}-Konzentration und des CSB_{gelöst}-Wirkungsgrads der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

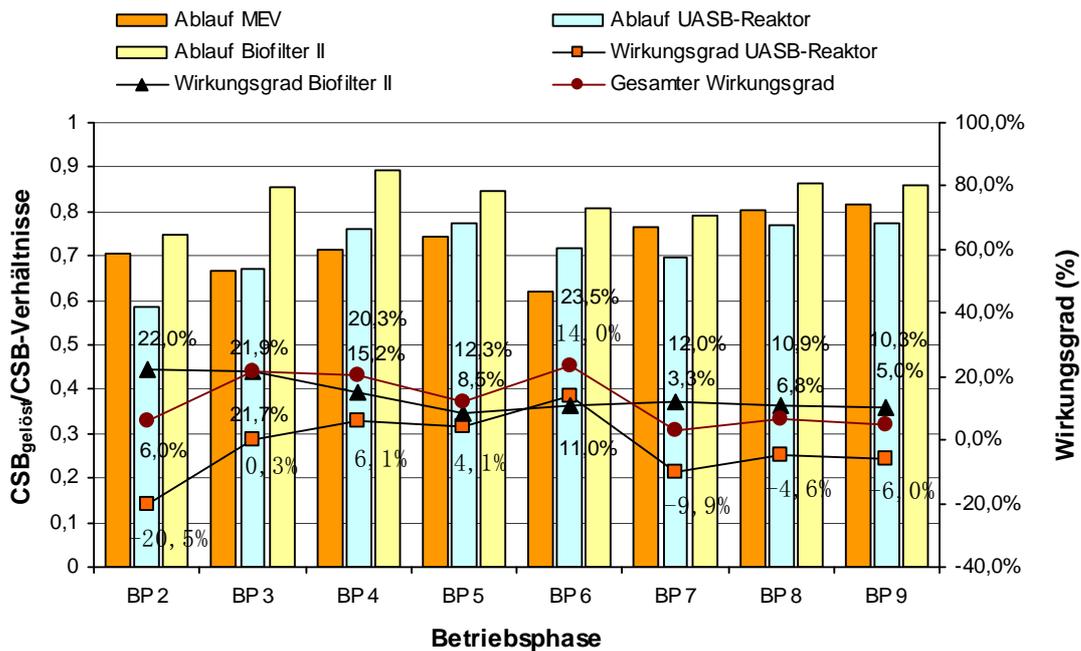


Abbildung 5-35: Veränderung der CSB_{gelöst}/CSB-Verhältnisse der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

Aus Abbildung 5-33 ist zu erkennen, dass mit dem UASB-Reaktor die CSB-Konzentration des Ablaufs reduziert wurde. Die CSB-Wirkungsgrade betragen ca. 25 %; die CSB-Ablaufkonzentration nach dem UASB-Reaktor beläuft sich auf ca. 350 mg/L. Nach dem Biofilter II werden die CSB-Konzentrationen weitestgehend um ca. 40 % auf ca. 200 mg/L reduziert. Mit der anaerob-aeroben Behandlungsstufe können insgesamt durchschnittlich ca. 55 % der CSB-Fracht abgebaut werden. Im Vergleich zu der aerob-aeroben Behandlungsstufe ist der CSB-Wirkungsgrad der anaerob-aeroben Behandlungsstufe relativ niedrig.

In Abbildung 5-34 wird gezeigt, dass mit dem UASB Reaktor die CSB_{gelöst}-Konzentration des Ablaufs reduziert wurden. Die CSB_{gelöst}-Wirkungsgrade betragen ca. 25 % und die CSB_{gelöst}-Ablaufkonzentration nach dem UASB-Reaktor betragen ca. 250 mg/L. Mit dem Biofilter II werden die CSB_{gelöst}-Konzentration weitestgehend um ca. 25 % auf ca. 180 mg/L reduziert. Mit der anaerob-aeroben Behandlungsstufe können insgesamt durchschnittlich ca. 45 % CSB_{gelöst}-Fracht abgebaut werden. Im Vergleich zu den CSB-Wirkungsgraden wird deutlich, dass nach dem Biofilter II die suspendierten CSB-Frachten größtenteils reduziert wurden.

Aus Abbildung 5-35 ist zu erkennen, dass nach dem MEV die CSB_{gelöst}/CSB-Verhältnisse durchschnittlich ca. 0,73 betragen. Nach dem UASB-Reaktor werden die CSB_{gelöst}/CSB-Verhältnisse gesenkt, was bedeutet, dass mit dem UASB-Reaktor sowohl gelöste als auch suspendierte CSB-Fracht abgebaut wird. Die CSB_{gelöst}/CSB-Verhältnisse nach dem Biofilter II steigen wieder auf ca. 0,83 an, was zeigt, dass wie erwartet der Biofilter II die suspendierte CSB-Fracht durch Adsorption und Filtration eliminiert.

❖ BSB₅-Wirkungsgrad

Die Veränderung der BSB₅-Konzentration vor und nach der Behandlung während den 9 Betriebsphasen ist in folgender Abbildung 5-36 dargestellt.

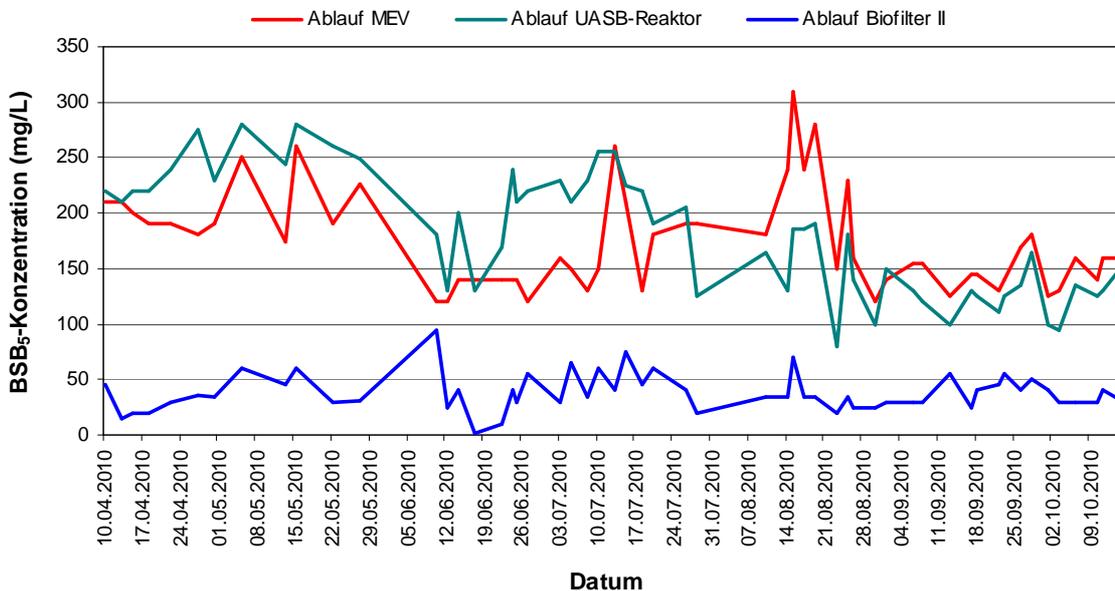


Abbildung 5-36: Veränderung der BSB₅-Konzentration der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Mit den Daten aus Tabelle A5-6 und A5-7 im Anhang wurde die folgende Abbildung 5-37 bezüglich der Veränderungen der BSB₅-Konzentration und des BSB₅-Wirkungsgrades der anaerob-aeroben Behandlungsstufe erstellt.

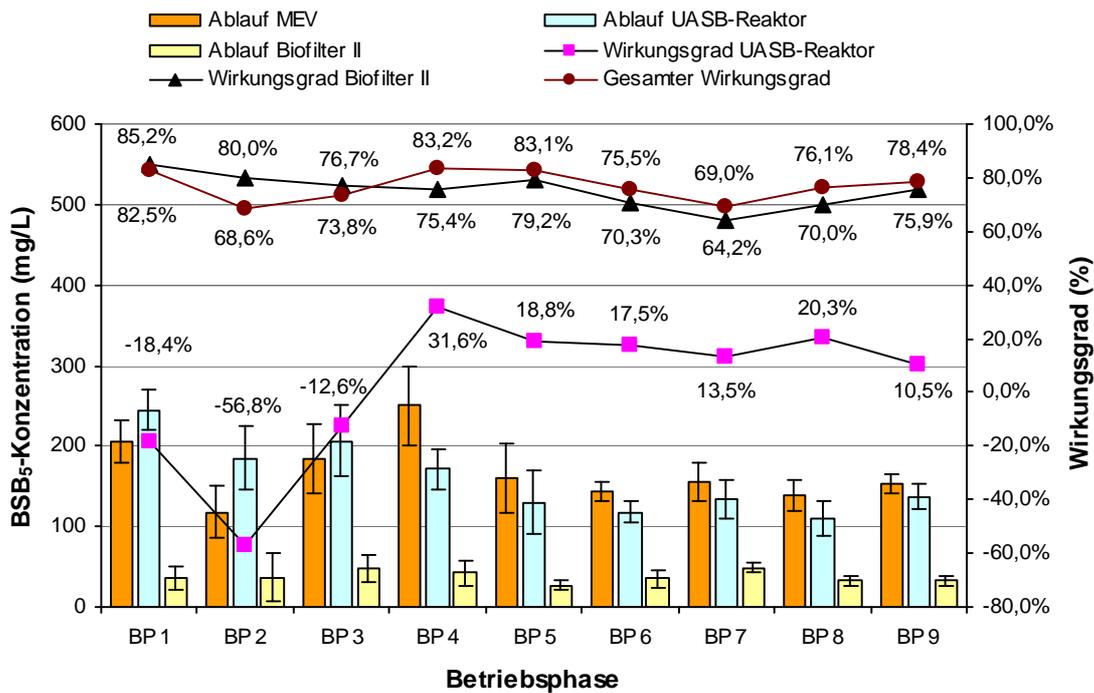


Abbildung 5-37: Veränderung der BSB₅-Konzentration und des BSB₅-Wirkungsgrads der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

In Abbildung 5-37 wird gezeigt, dass nach dem MEV die BSB₅-Konzentrationen des Abwassers ca. 150-250 mg/L betragen. Nach der Behandlung im UASB-Reaktor wird die BSB₅-Konzentration so gut wie nicht reduziert, sondern steigt sogar teilweise noch etwas an. Der Biofilter II reduziert die BSB₅-Konzentration dann auf ca. 40 mg/L. In den ersten 3 Betriebsphasen wird mit dem UASB-Reaktor der BSB₅-Wirkungsgrad um ca. 30 % reduziert, was bedeutet, dass zum einen während des Betriebs wegen niedrigen CSB-Frachten im Zulauf Schwimmschlamm im Ablauf abtreibt. Zum anderem werden im UASB-Reaktor viele schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen unter anaerobe Bedingungen in leicht biologisch abbaubar organische Verbindungen umgewandelt. In den weitergehenden Betriebsphasen betrug der BSB₅-Wirkungsgrad, wegen der Dosierung der Pellets aus Weifang (Zitronensäure Herstellung), ca. 18 %. Durch den Biofilter II reduziert sich der BSB₅-Wirkungsgrad um weitere 75 %.

❖ Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse

Um die Veränderung der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers während der gesamten Betriebsphasen zu erfassen, werden die BSB₅/CSB-Verhältnisse von allen Proben berechnet. Die Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse vor und nach den anaerob-aeroben Behandlungsstufen während den 9 Betriebsphasen wird in der folgenden Abbildung 5-38 aufgezeigt.

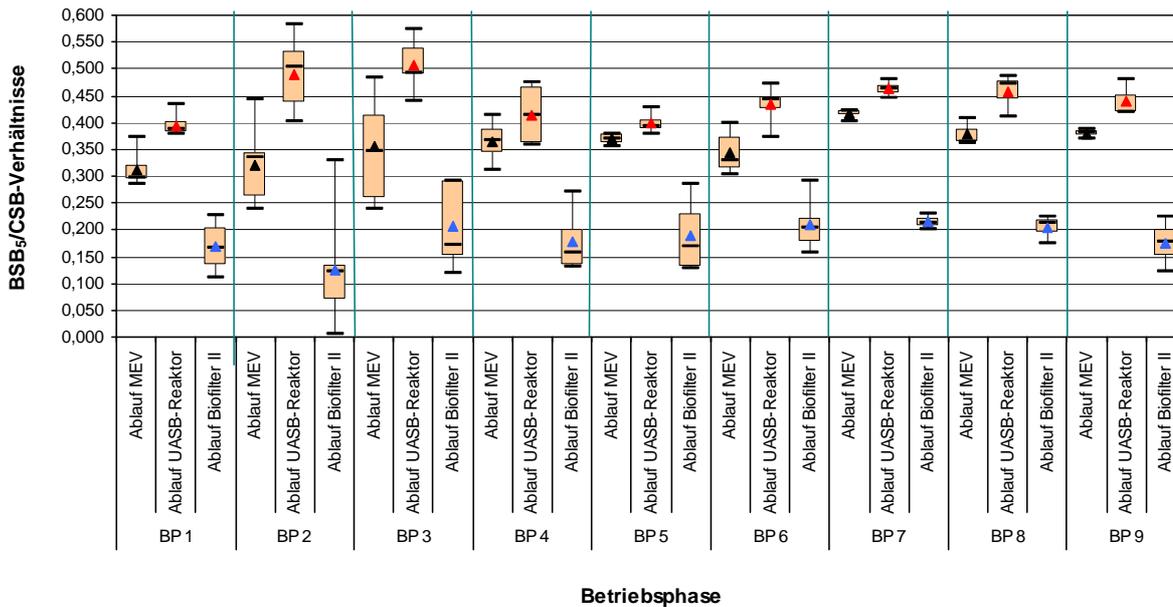


Abbildung 5-38: Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse der anaerob-aerobe Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Aus Abbildung 5-38 wird deutlich, dass nach dem UASB-Reaktor die BSB₅/CSB-Verhältnisse des Abwassers weitergehend von durchschnittlich ca. 0,36 auf ca. 0,45 angestiegen sind. Die biologische Abbaubarkeit des Abwassers kann somit mit dem UASB-Reaktor verbessert werden. Nach dem Biofilter II sanken die BSB₅/CSB-Verhältnisse von durchschnittlich ca. 0,45 auf ca. 0,18 ab. Anschließend könnte noch eine weitere biologische Behandlungsstufe zur weiteren Behandlung nachgeschaltet werden.

❖ TS-Wirkungsgrad

Die Veränderung der TS-Konzentration vor und nach der Behandlung während der 9 Betriebsphasen zeigt Abbildung 5-39.

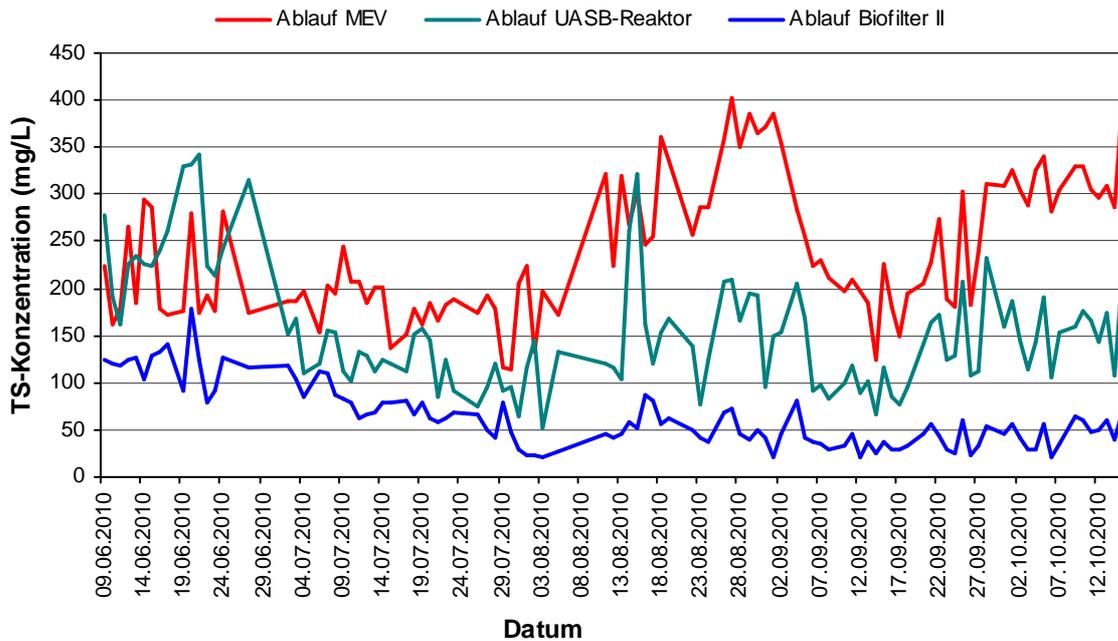


Abbildung 5-39: Veränderung der TS-Konzentration der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

Mit den Daten aus Tabelle A5-6 und A5-7 im Anhang wurde folgende Abbildung 5-40 bezüglich der Veränderungen der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades der anaerob-aeroben Behandlungsstufe erstellt.

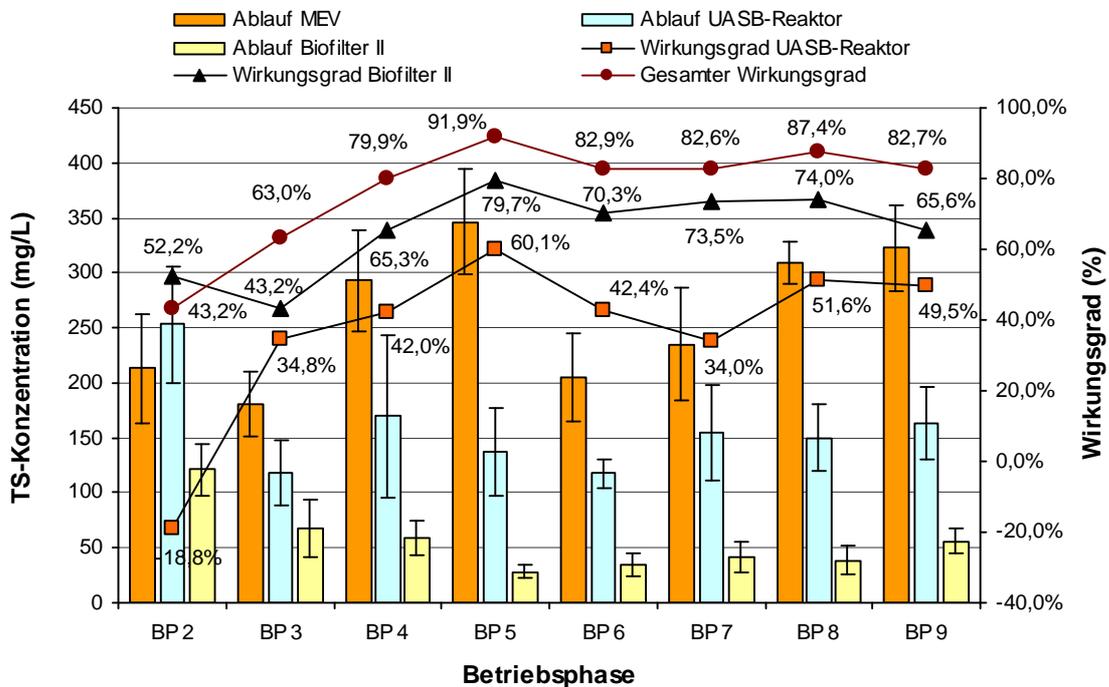


Abbildung 5-40: Veränderung der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der verschiedenen Betriebsphasen

In Abbildung 5-40 wird gezeigt, dass die TS-Zulaufkonzentration der anaerob-aeroben Behandlungsstufe ca. 200-350 mg/L beträgt. Nach der Behandlung im UASB-Reaktor werden die TS-Konzentrationen auf ca. 160 mg/L reduziert und sinken nach der Behandlung im Biofilter II noch weiter auf ca. 55 mg/L ab. Mit der anaerob-aeroben Behandlungsstufe können somit auch die staatlichen Emissionsstandards erfüllt werden.

❖ Wirkungsgrad der Färbung

Die Veränderung der Färbung infolge der Behandlung im UASB-Reaktor und im Biofilter II während der 9 Betriebsphasen ist in folgender Abbildung 5-41 dargestellt.

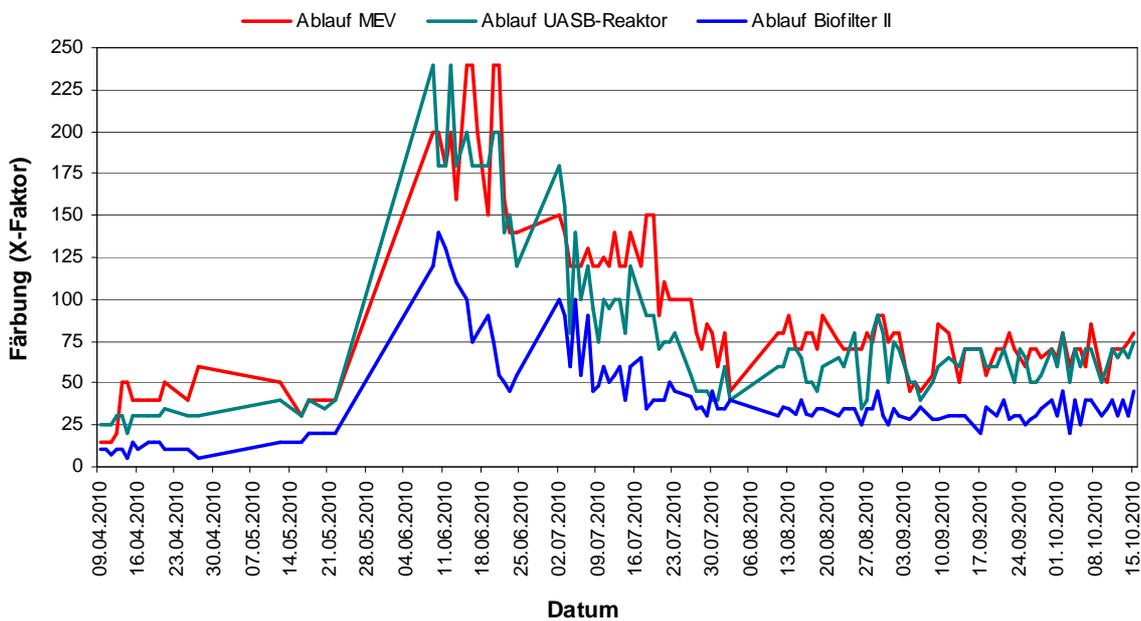


Abbildung 5-41: Veränderung der Färbung mit der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

In Abbildung 5-41 verhält es sich ebenso wie in Abbildung 5-18. Nach der Behandlung des Abwassers mit dem MEV, dem UASB-Reaktor und dem Biofilter wird die Färbung entsprechend reduziert.

Mit den Daten der Tabellen A5-6 und A5-7 im Anhang wurde die folgende Abbildung 5-42 bezüglich der Veränderung der Färbung und der entsprechenden Wirkungsgrade der anaerob-aeroben Behandlungsstufe aufgezeigt.

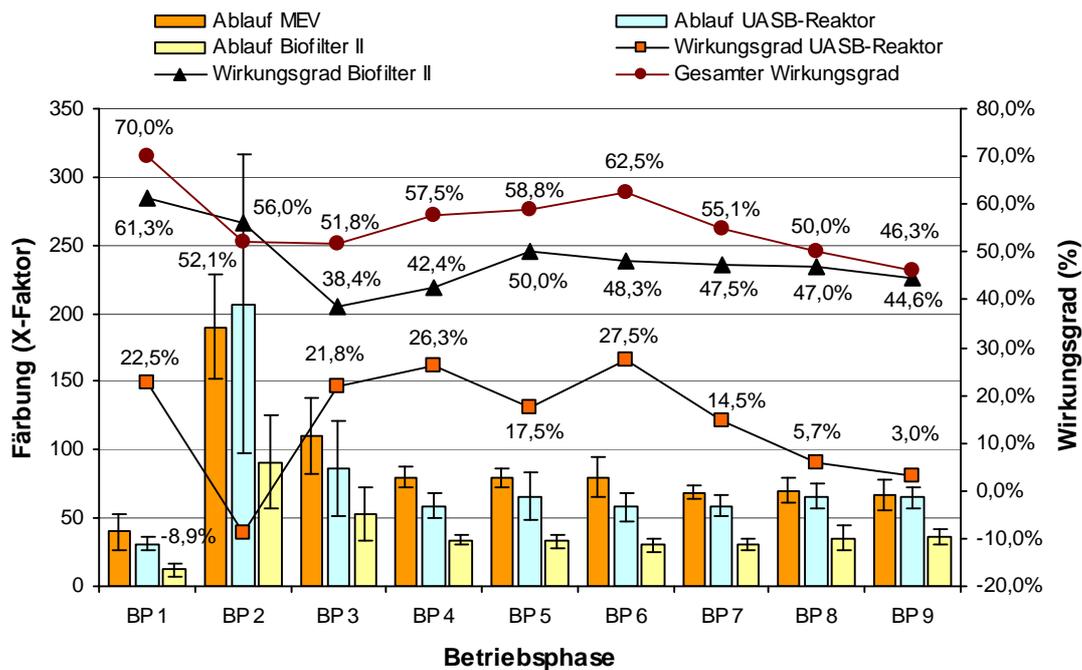


Abbildung 5-42: Veränderung der Färbung und deren Wirkungsgrad der anaerob-aeroben Behandlungsstufe während der gesamten Betriebsphasen

Abbildung 5-42 zeigt, dass die Färbung des Abwassers im Zulauf zur anaerob-aeroben Stufe zwischen ca. 80 bis 180 X-Faktor schwankt. Infolge der anaerob-aeroben Behandlungsstufe wird die Färbung des Abwassers zwischen 45 und 70 % reduziert. Mit dem UASB-Reaktor wird die Färbung allerdings nur um weitere 15 % verringert. Mit dem anschließenden Biofilter II wird die Färbung um ca. 50 % reduziert. Die Ablauffärbung mit der anaerob-aeroben Behandlungsstufe beträgt ca. 40 X-Faktor und kann somit auch die staatlichen Emissionsstandards erreichen.

5.3.2.4 Zwischenzusammenfassung I

Beim Vergleich der aerob/aeroben- und der anaerob/aeroben-Behandlungsstufe mit MEV als Vorbehandlungsstufe ergeben sich folgende Ergebnisse:

- ❖ Mit der aerob/aeroben Behandlungsstufe (MEV als Vorbehandlungsstufe) kann die CSB-Zulaufkonzentration von durchschnittlich ca. 1.000-2.300 mg/L auf 160 mg/L reduziert werden. Im Gegensatz dazu kann mit der anaerob/aeroben Behandlungsstufe (MEV als Vorbehandlungsstufe) die CSB-Zulaufkonzentration nur auf 210 mg/L verringert werden. Beide Verfahrenskombinationen können die staatlichen Grenzwerte von 90 mg/L [GB 3544-2008] von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken in China nicht erreichen.
- ❖ Die BSB₅-, TS-, NH₄-N-, PO₄-P-Ablaufkonzentrationen und die Färbung des Ablaufs können die staatlichen Grenzwerte [GB 3544-2008] von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken in China erfüllen.

-
- ❖ Um die CSB-Fracht des Abwassers (und damit die Konzentration) weitergehend zu verringern, müssen weitere Verfahrenskombinationen nachgeschaltet werden (z.B. eine Advanced Oxidation Process (AOPs)).

5.3.3 Ermittlung der Bemessungsparameter der einzelnen Behandlungsstufen

5.3.3.1 Allgemeines

Die Versuchsergebnisse im labor- und halbtechnischen Maßstab zeigen, dass durch Änderung der Bemessungsparameter der einzelnen Stufen (MEV, UASB, Hochlastbelebung, Biofilter) die Zielparameter (CSB-, BSB₅-, TS-Konzentration etc.) reduziert werden können. Vor diesem Hintergrund werden nachfolgend die relevanten Bemessungsparameter des MEV-Reaktors, der Hochlastbelebung, des UASB-Reaktors und der Biofilter erarbeitet. Mit Hilfe der Taguchi-Methode, die nachfolgend erläutert wird, werden die Bemessungsparameter ausgehend von den Versuchsergebnissen ermittelt.

5.3.3.2 Taguchi-Methode zur Festlegung der Betriebsparameter

Um die Bemessungsparameter mittels der Taguchi-Methode zu bestimmen, müssen alle Betriebsphasen gemäß den Kombinationsvorschriften der Taguchi-Methoden in einer orthogonalen Matrixtabelle (siehe Kapitel 5.2.2.1) berücksichtigt werden. Die Taguchi Methode bietet demnach eine visuelle Analyse und eine Variantenanalyse zur Auswertung von Versuchsergebnissen an. Hier wird ausschließlich die visuelle Analyse vorgestellt, da die Variantenanalyse für den vorliegenden Fall nicht geeignet ist.

Mit der visuellen Analyse werden die maßgebenden Bemessungsparameter und die maßgebenden Zahlenwerte aller Bemessungsparameter festgelegt. Dazu sind folgende Schritte notwendig (zur besseren Übersicht anhand des MEVs erläutert):

1. Erstellen und Ausfüllen der Matrixtabelle:

Dieser Schritt ist zur Veranschaulichung in nachfolgender Tabelle 5-11 dargestellt.

Die Betriebsphasen sind mit den laufenden Nummern 1 bis 9 benannt. Die Bemessungsparameter (wie z.B. pH-Wert, HRT und Gelöst-Sauerstoffkonzentration) und die jeweiligen Zahlenwerte werden in Tabelle 5-11 eingetragen. A, B und C stehen für die Bemessungsparameter. A1 bis A3, B1 bis B3 und C1 bis C3 sind die einzelnen Elemente (Zahlenwerte der Bemessungsparameter). Die Anzahl der Betriebsphasen ergibt sich aus den Zahlenwerten der Bemessungsparameter. Der Bemessungsparameter A besitzt beispielsweise insgesamt 3 Zahlenwerte (A1, A2 und A3). Die Buchstaben y_1 bis y_3 stehen für die Zielparameter (CSB-Wirkungsgrad oder Wirkungsgrad des BSB₅/CSB-Verhältnisses etc.) der jeweiligen Betriebsphase.

Tabelle 5-11: Betriebsphasen, Bemessungsparameter und maßgebende Zielparameter mit orthogonaler Matrixtabelle (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009)

Betriebsphase	Bemessungsparameter			maßgebender Zielparameter
	A	B	C	
1	A1	B1	C1	y ₁
2	A1	B2	C2	y ₂
3	A1	B3	C3	y ₃
4	A2	B1	C2	y ₄
5	A2	B2	C3	y ₅
6	A2	B3	C1	y ₆
7	A3	B1	C3	y ₇
8	A3	B2	C1	y ₈
9	A3	B3	C2	y ₉

2. Berechnung des Einflusses der Bemessungsparameter:

Um den Einfluss der Bemessungsparameter zu berechnen, müssen zuerst die Summen (K_{1i} , K_{2i} oder K_{3i} , $i = a, b$ und c) und die Mittelwerte (K_{1iM} , K_{2iM} oder K_{3iM} , $i = a, b$ und c) der Zielparameter eines jeden Zahlenwertes der Bemessungsparameter berechnet werden.

Im oben eingeführten Beispiel würden die Summen (K_{1i} , K_{2i} und K_{3i} ; $i = a, b$ und c) und die Mittelwerte (K_{1iM} , K_{2iM} und K_{3iM} ; $i = a, b$ und c) nach folgenden Formeln ermittelt:

$$K_{1a} = y_1 + y_2 + y_3; K_{2a} = y_4 + y_5 + y_6; K_{3a} = y_7 + y_8 + y_9;$$

$$K_{1b} = y_1 + y_4 + y_7; K_{2b} = y_2 + y_5 + y_8; K_{3b} = y_3 + y_6 + y_9;$$

$$K_{1c} = y_1 + y_6 + y_8; K_{2c} = y_2 + y_4 + y_9; K_{3c} = y_3 + y_5 + y_7;$$

$$K_{1aM} = K_{1a}/3; K_{2aM} = K_{2a}/3; K_{3aM} = K_{3a}/3;$$

$$K_{1bM} = K_{1b}/3; K_{2bM} = K_{2b}/3; K_{3bM} = K_{3b}/3$$

$$K_{1cM} = K_{1c}/3; K_{2cM} = K_{2c}/3; K_{3cM} = K_{3c}/3;$$

Die Zahl "3" im Nenner entspricht den verschiedenen Betriebszuständen der Bemessungsparameter.

Der Einfluss der Bemessungsparameter R_i ($i = a, b, c$) kann anhand der Differenz zwischen dem größtem bzw. dem kleinsten Mittelwert $K_{ijM,max}$ und $K_{ijM,min}$ abgelesen

werden. Im zuvor beschriebenen Beispiel würde sich R_i nach folgenden Formeln berechnen:

$$R_a = K_{a,max} - K_{a,min};$$

$$K_{a,max} = \text{Maximalwert } (K_{1aM}, K_{2aM}, K_{3aM}), K_{a,min} = \text{Minimalwert } (K_{1aM}, K_{2aM}, K_{3aM});$$

$$R_b = K_{b,max} - K_{b,min};$$

$$K_{b,max} = \text{Maximalwert } (K_{1bM}, K_{2bM}, K_{3bM}), K_{b,min} = \text{Minimalwert } (K_{1bM}, K_{2bM}, K_{3bM});$$

$$R_c = K_{c,max} - K_{c,min};$$

$$K_{c,max} = \text{Maximalwert } (K_{1cM}, K_{2cM}, K_{3cM}), K_{c,min} = \text{Minimalwert } (K_{1cM}, K_{2cM}, K_{3cM}).$$

Zur Veranschaulichung sind in nachfolgender Tabelle 5-12 die oben beschriebenen Parameter tabellarisch dargestellt.

Tabelle 5-12: Zu bestimmende Größen zur Berechnung des Einflusses der Bemessungsparameter mit orthogonaler Matrixtabelle (Resit & Edwin 1991) (Liu et al. 2009)

Bezeichnung	Summe der Zielparameter		
	Parameter A	Parameter B	Parameter C
K_{1i} (i = a, b und c)	K_{1a}	K_{1b}	K_{1c}
K_{2i} (i = a, b und c)	K_{2a}	K_{2b}	K_{2c}
K_{3i} (i = a, b und c)	K_{3a}	K_{3b}	K_{3c}
Bezeichnung	Mittelwerte der Summen der Zielparameter		
	Parameter A	Parameter B	Parameter C
K_{1iM} (i = a, b und c)	K_{1aM}	K_{1bM}	K_{1cM}
K_{2iM} (i = a, b und c)	K_{2aM}	K_{2bM}	K_{2cM}
K_{3iM} (i = a, b und c)	K_{3aM}	K_{3bM}	K_{3cM}
Bezeichnung	Einfluss der Bemessungsparameter		
	Parameter A	Parameter B	Parameter C
R_i (i = a, b und c)	R_a	R_b	R_c

3. Auswertung und Festlegung der Bemessungsparameter:

Die oben genannten Mittelwerte (K_{1iM} , K_{2iM} und K_{3iM} ; i = a, b und c) lassen sich graphisch gegen die einzelnen Zahlenwerte der Bemessungsparameter (A1 bis A3, B1 bis B3 und C1 bis C3) auftragen. Die optimalen Zahlenwerte der jeweiligen Bemessungsparameter können aus dieser Graphik abgelesen werden.

Falls A1, B2 und C2 die optimalen Zahlenwerte der jeweilige Bemessungsparameter sind, dann werden sie als repräsentative Versuchsbedingungen bezeichnet. Falls R_a das höchste R_i ist, dann ist der Bemessungsparameter A der wichtigste Einflussfaktor der gesamten Versuche.

Die halbtechnischen Versuchsergebnisse wurden mittels Taguchi Methode ausgewertet, um die Bemessungsparameter der einzelnen Behandlungsstufen zu bestimmen.

5.3.3.3 Vorbehandlungsstufe: Mikro-Elektrolyseverfahren

Die Versuchsergebnisse aus Abschnitt 5.3.2 zeigen, dass bei verschiedenen Betriebsphasen mit dem MEV die CSB- und TS-Frachten des Abwassers reduziert werden konnten, sodass die nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufen entlastet werden. Die biologische Behandlungsstufe kann die Färbung des Abwassers jedoch nicht reduzieren, was zur Folge hat, dass die Färbung im Abwasser nur infolge der Entfernung der Suspensionsstoffe während der biologischen Behandlung reduziert werden kann. Die Färbung des Abwassers wird meistens durch das MEV (Redoxreaktion) beseitigt. Nach dem MEV steigt das BSB_5/CSB -Verhältnis des Abwassers deutlich an, was bedeutet, dass die biologische Abbaubarkeit des Abwassers mit dem MEV deutlich verbessert werden kann.

In Tabelle 5-13 sind die Versuchsbedingungen der Betriebsphasen des MEVs zusammenfasst.

Tabelle 5-13: Versuchsbedingungen des MEVs

Betriebsbedingungen		BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
Parameter	pH-Wert (-)	6	5	5	7	7	7	5	6	6
	DO (mg/L)	3,5	7,0	5,5	3,5	7	5,5	3,5	5,5	7
	HRT (h)	4	5	4	5	4	3	3	5	3

Abbildung 5-43 gibt einen Überblick über die Behandlungswirkung der Vorbehandlungsstufe (nur MEV) hinsichtlich des CSB.

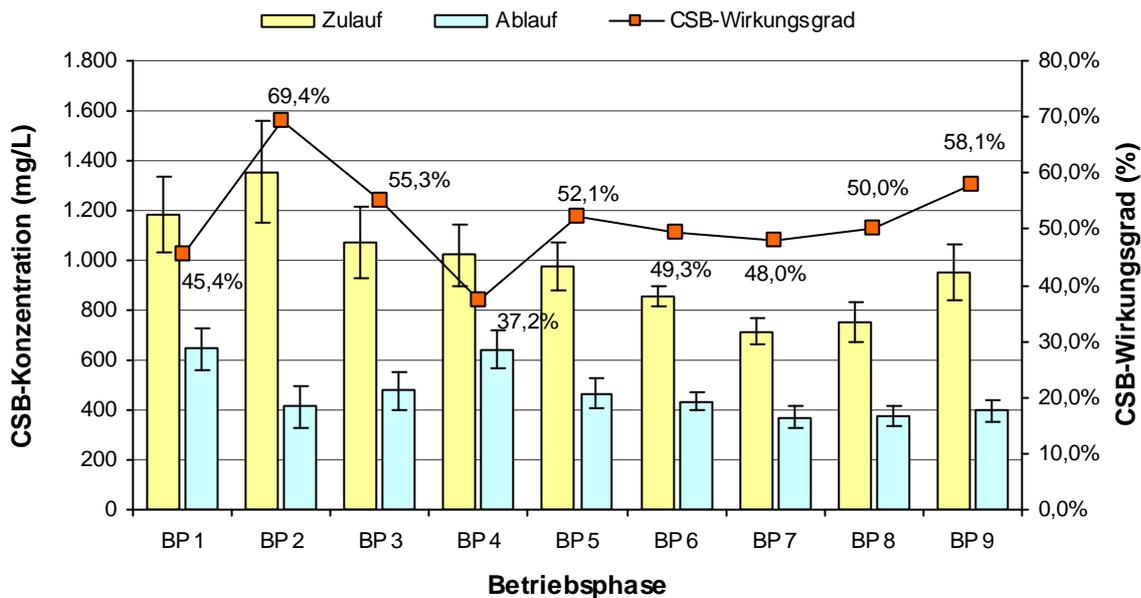


Abbildung 5-43: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades durch das MEV

In Tabelle A5-3 und in Abbildung 5-43 wird gezeigt, dass mit dem MEV die CSB-Konzentration des Abwassers reduziert werden kann. Die CSB-Wirkungsgrade schwanken von 37,2 % bis 69,4 %. Aufgrund der unterschiedlichen pH-Werte und der Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen gab es bei den CSB-Wirkungsgraden bei den verschiedenen Betriebsphasen große Unterschiede.

Abbildung 5-44 zeigt die Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse der Vorbehandlungsstufe (MEV).

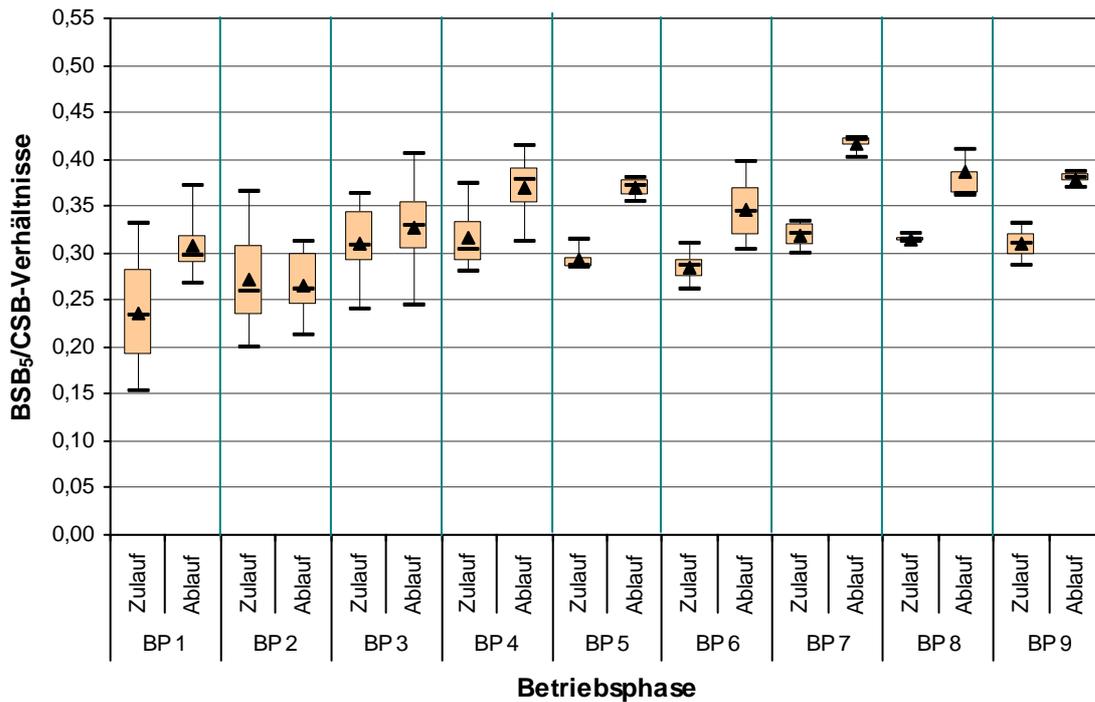


Abbildung 5-44: Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse beim MEV

In Abbildung 5-44 wird gezeigt, dass mit dem MEV die BSB₅/CSB-Verhältnisse durchschnittlich von 0,29 auf 0,36 ansteigen. Die Veränderung des BSB₅/CSB-Verhältnisses verdeutlicht, dass die schwer biologisch abbaubaren Verbindungen im Abwasser (z.B. Lignin oder Cellulose) mit dem MEV zu leicht biologisch abbaubaren Verbindungen umgewandelt werden.

Inwiefern die Bemessungsparameter (pH-Wert, Gelöst-Sauerstoffkonzentration und Reaktionszeit) die Zielparame-ter des MEVs beeinflussen, wird durch die folgende orthogonale Matrix-Auswertung im nachfolgenden Abschnitt erklärt. Diese Werte wurden im Bereich von 12-20°C Wassertemperatur ermittelt.

In den Tabellen 5-14 bis 5-17 und Abbildungen 5-45 bis 5-47 sind die Auswertungsergebnisse der gesamten Betriebsphasen des MEVs dargestellt.

Tabelle 5-14: Auswertungsergebnisse I (Wirkungsgrad BSB₅/CSB-Verhältnis) mit der orthogonalen Matrix des MEVs

BP	BEMESSUNGSPARAMETER			ZIELPARAMETER
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)	Wirkungsgrad der BSB ₅ /CSB-Verhältnisse (%)
2	5	5	7	16,9 %
3	5	4	5,5	3,6 %
7	5	3	3,5	23,0 %
8	6	5	5,5	20,7 %
1	6	4	3,5	28,3 %
9	6	3	7	20,1 %
4	7	5	3,5	11,1 %
5	7	4	7	26,3 %
6	7	3	5,5	13,9 %

Tabelle 5-15: Auswertungsergebnisse II (Wirkungsgrad BSB₅/CSB-Verhältnis) mit der orthogonalen Matrix des MEVs

Bezeichnung	Summe der Zielparameter		
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)
K _{1i} (i = a, b und c)	0,43	0,49	0,63
K _{2i} (i = a, b und c)	0,69	0,58	0,38
K _{3i} (i = a, b und c)	0,51	0,57	0,62
Bezeichnung	Mittelwerte der Summen der Zielparameter		
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)
K _{1iM} (i = a, b und c)	0,145	0,162	0,211
K _{2iM} (i = a, b und c)	0,230	0,194	0,127
K _{3iM} (i = a, b und c)	0,171	0,190	0,208
Bezeichnung	Einfluss der Bemessungsparameter		
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)
R _i (i = a, b und c)	0,085	0,032	0,081

Tabelle 5-16: Auswertungsergebnisse I (CSB-Wirkungsgrad) mit der orthogonalen Matrix des MEVs

BP	BEMESSUNGSPARAMETER			ZIELPARAMETER
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)	CSB-Wirkungsgrad (%)
2	5	5	7	69,4 %
3	5	4	5,5	55,3 %
7	5	3	3,5	48,0 %
8	6	5	5,5	50,0 %
1	6	4	3,5	45,4 %
9	6	3	7	58,1 %
4	7	5	3,5	37,2 %
5	7	4	7	52,1 %
6	7	3	5,5	49,3 %

Tabelle 5-17: Auswertungsergebnisse II (CSB-Wirkungsgrad) mit der orthogonalen Matrix des MEVs

Bezeichnung	Summe der Zielparameter		
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)
K_{1i} (i = a, b und c)	1,73	1,57	1,80
K_{2i} (i = a, b und c)	1,54	1,53	1,55
K_{3i} (i = a, b und c)	1,39	1,56	1,31
Bezeichnung	Mittelwerte der Summen der Zielparameter		
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)
K_{1iM} (i = a, b und c)	0,576	0,522	0,599
K_{2iM} (i = a, b und c)	0,512	0,509	0,515
K_{3iM} (i = a, b und c)	0,462	0,518	0,436
Bezeichnung	Einfluss der Bemessungsparameter		
	pH-Wert (-)	HRT (h)	DO (mg/L)
R_i (i = a, b und c)	0,114	0,014	0,163

Die Tabelle 5-15 zeigt, dass der Bemessungsparameter pH-Wert ($R = 0,085$) den Zielparameter (Wirkungsgrad des BSB_5/CSB -Verhältnis) am stärksten beeinflusst. Der Einfluss der Gelöst-Sauerstoffkonzentration ($R = 0,081$) und HRT ($R = 0,032$) ist geringer, wobei der Einfluss der Gelöst-Sauerstoffkonzentration deutlich stärker als der Einfluss der HRT ist. Die Tabelle 5-17 zeigt, dass der Bemessungsparameter Gelöst-Sauerstoffkonzentration ($R = 0,163$) den Zielparameter (CSB-Wirkungsgrad) am stärksten beeinflusst. Der Einfluss des pH-Wertes ($R = 0,114$) und HRT ($R = 0,014$) ist geringer.

5.3.3.3.1 Einfluss des pH-Wertes des Abwassers im MEV-Reaktor

In der folgenden Abbildung 5-45 sind der CSB-Wirkungsgrad und der Wirkungsgrad hinsichtlich des BSB_5/CSB -Verhältnisses als Funktion des pH-Werts dargestellt. Die Daten werden den Tabellen 5-15 und 5-17 entnommen.

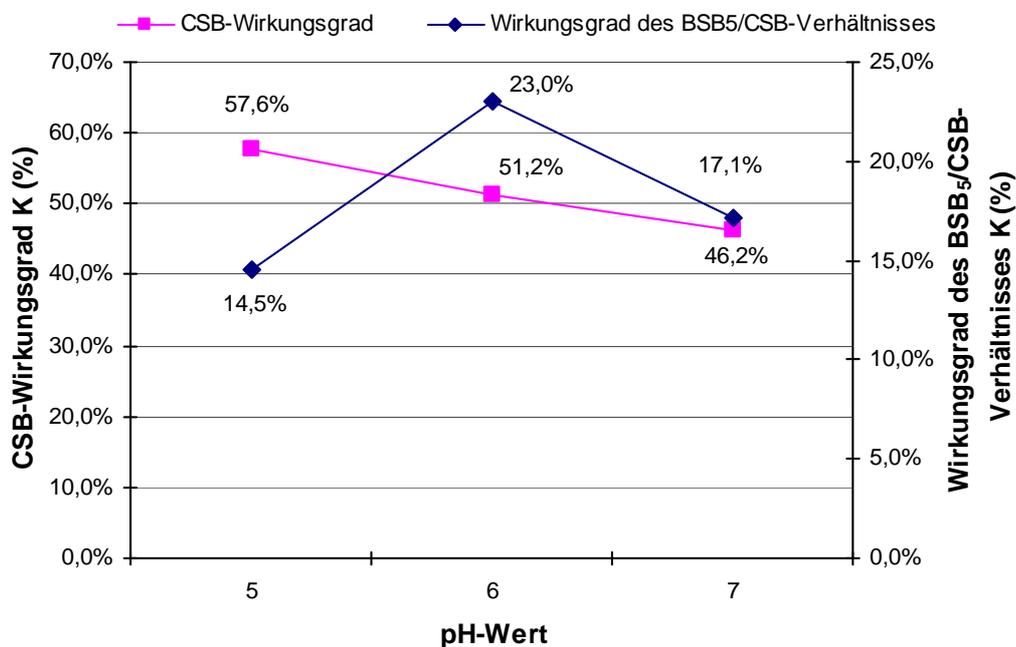


Abbildung 5-45: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades und des Wirkungsgrades des BSB_5/CSB -Verhältnisses als Funktion des pH-Wertes

Aus Abbildung 5-45 ist erkennbar, dass mit zunehmendem pH-Wert die CSB-Wirkungsgrade des MEVs deutlich sinken. Bei einem pH-Wert von 5 ist der Wirkungsgrad um ca. 20 % höher als bei einem pH-Wert von 7. Dies bedeutet, dass mit niedrigerem pH-Wert die Elektrodenreaktionen stärker und schneller stattfinden. Somit werden $[Fe^{3+}]$, $[Fe^{2+}]$ und $[OH^-]$ vermehrt erzeugt. Die auf der Kathodenoberfläche erzeugten aktivierten $[H^+]$ und $[Fe^{2+}]$ reagieren direkt mit den organischen Verbindungen im Abwasser und werden beseitigt. Je niedriger der pH-Wert des Zulaufs ist, desto mehr aktivierte $[H^+]$ werden erzeugt. Die erzeugten $[Fe^{3+}]$ werden bei einem pH-Wert von ca. 10 zu dem Fällungsmittel ($Fe(OH)_3$) umgewandelt. So werden die Feststoffe des Abwassers durch den Fällungseffekt entfernt.

Unter sauren Bedingungen werden Lignine und Kolloide vom Abwasser getrennt. Durch eine nachgeschaltete Fällungsstufe können die Lignine dann beseitigt werden. Mit pH-Werten von 3,0 bis 6,2 werden die Lignin-Verbindungen im Abwasser abgesenkt und somit vom Abwasser abgetrennt. Je niedriger der pH-Wert (nicht kleiner als 3) ist, desto mehr Lignin-Verbindungen können abgetrennt werden (Zhang *et al.* 2003).

Obwohl bei einem pH-Wert von 5 mehr CSB-Fracht im Abwasser reduziert werden konnte, wurde als optimaler pH-Wert beim MEV pH 6 gewählt, da mit diesem pH-Wert das BSB₅/CSB-Verhältnis deutlich gegenüber einem niedrigeren bzw. höheren pH-Wert verbessert werden konnte.

5.3.3.3.2 Einfluss der Gelöst-Sauerstoffkonzentration im MEV-Reaktor

Die Elektrodenreaktionsgleichung (siehe Kapitel 4.2.1) zeigt, dass die Elektrodenreaktion mit hoher Sauerstoffkonzentration im Abwasser schneller reagiert.

Mit den Daten aus Tabelle 5-15 und 5-17 wird die folgende Abbildung 5-46 bezüglich des CSB-Wirkungsgrades und des Wirkungsgrades des BSB₅/CSB-Verhältnisses als Funktion der Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen erstellt.

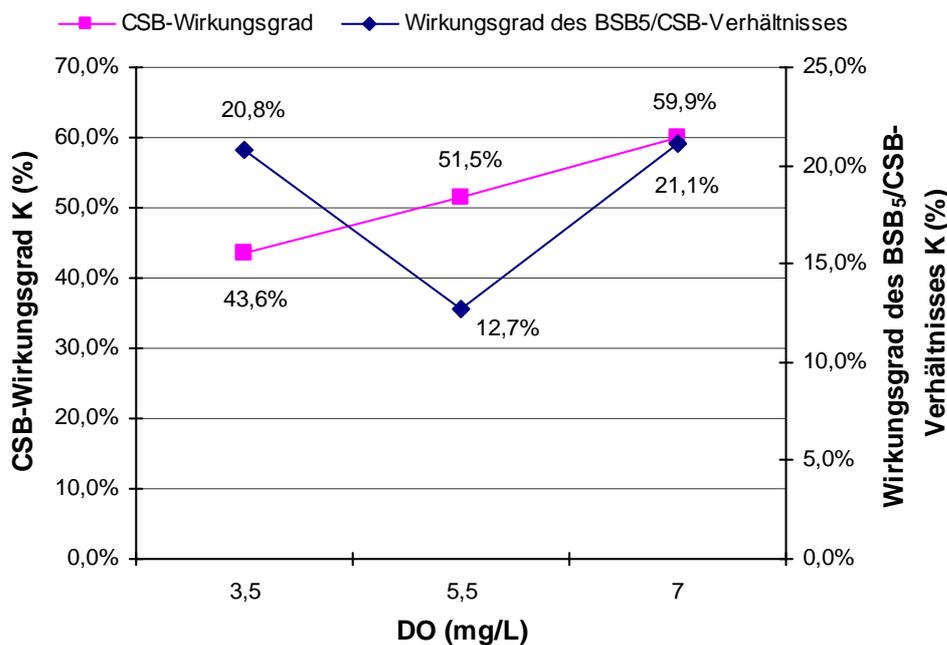


Abbildung 5-46: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades und des Wirkungsgrades des BSB₅/CSB-Verhältnisses unter verschiedenen Gelöst-Sauerstoffkonzentration des MEVs

Aus Abbildung 5-46 ist erkennbar, dass mit zunehmender Gelöst-Sauerstoffkonzentration die CSB-Wirkungsgrade deutlich ansteigen. Bei DO = 3,5 mg/L beträgt der Wirkungsgrad durchschnittlich 43,6 %. Bei DO = 7 mg/L steigt der Wirkungsgrad insgesamt um ca. 25 % auf 59,9 % an. Das bedeutet, dass mit hohen Sauerstoffkonzentrationen die Elektrodenreakti-

onen stärker und schneller sind. Je höher die Gelöst-Sauerstoffkonzentration im Reaktor ist, desto schneller können die Elektrodenreaktion reagieren und mehr $[\text{Fe}^{3+}]$ erzeugen. Somit werden die erzeugten $[\text{Fe}^{3+}]$, bei pH ca. 10, als Fällmittel den Feststoff im Abwasser entfernen.

Nach längerer Betriebsdauer wird die Oberfläche des Trägermaterials (Eisenspäne) im MEV inaktiviert, was zu einer starken Beeinträchtigung der Belüftung führt. Durch eine Erhöhung des Lufteintrags kann die Oberfläche der Eisenspäne mit Luft abgewaschen werden, was gleichzeitig den CSB-Wirkungsgrad stabil hält. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration wird allerdings der Energieverbrauch entsprechend ansteigen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die optimale Gelöst-Sauerstoffkonzentration im MEV-Reaktor bei 7 mg/L liegt.

5.3.3.3 Einfluss der Reaktionszeit (Aufenthaltszeit: HRT) im MEV-Reaktor

Die Elektrodenreaktionsgleichung (siehe Kapitel 4.2.1) zeigt, dass mit zunehmender Reaktionszeit im MEV-Reaktor die Elektrodenreaktion nur wenig beeinflusst wird. Wie die Reaktionszeit der Behandlungswirkung des MEVs beeinflusst wird, kann durch die orthogonale Matrix-Auswertung und die folgende Abbildung 5-47 über den CSB-Wirkungsgrad und den Wirkungsgrad des BSB_5/CSB -Verhältnisses aufgezeigt werden.

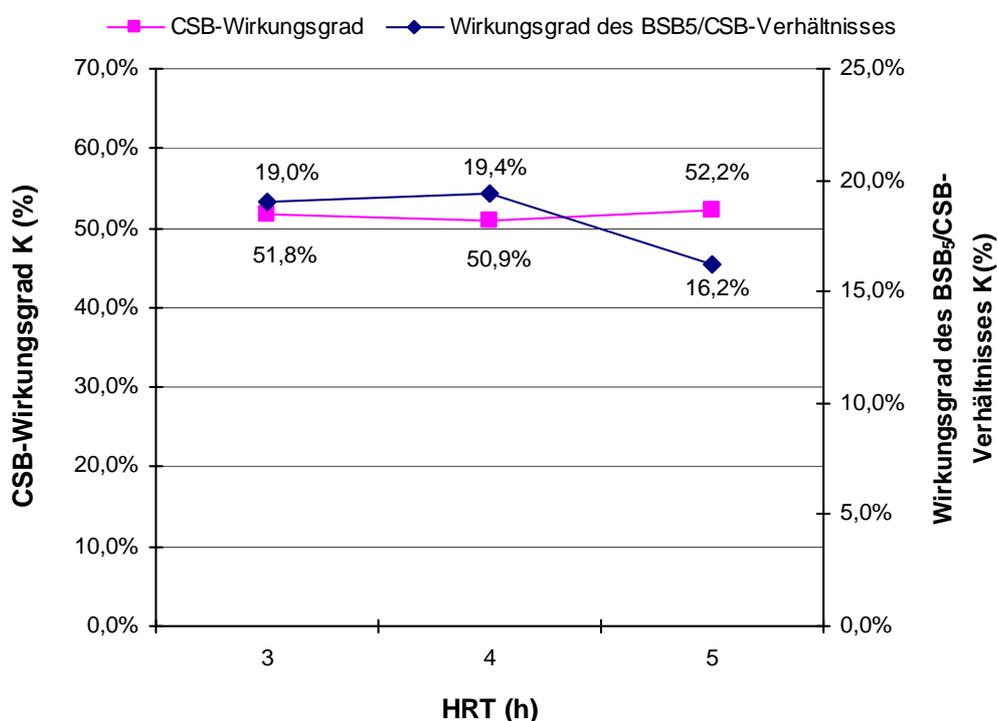


Abbildung 5-47: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades und des Wirkungsgrades des BSB_5/CSB -Verhältnisses bei verschiedenen Reaktionszeiten im MEV-Reaktor

Aus Abbildung 5-47 ist zu erkennen, dass sich mit zunehmender hydraulischer Aufenthaltszeit die CSB-Wirkungsgrade des MEVs nur wenig verändern.

Somit kann geschlossen werden, dass die optimale Reaktionszeit des MEVs bei 3 Stunden liegt.

5.3.3.4 Hochlastbelegung

Bei der Hochlastbelegung sind folgende Bemessungsparameter bzw. Betriebseinstellungen festzulegen: Schlammalter, Gelöst-Sauerstoffkonzentration und hydraulische Aufenthaltszeit.

In Tabelle 5-18 sind die Versuchsbedingungen bei den unterschiedlichen Betriebsphasen der Hochlastbelegung aufgelistet.

Tabelle 5-18: Versuchsbedingungen der Hochlastbelegung

Betriebsbedingungen		BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
Parameter	Schlammalter (d)	6	6	12	12	12	6	3	3	3
	DO (mg/L)	2,5	0,5	1,5	2,5	0,5	1,5	1,5	2,5	0,5
	HRT (h)	3,5	5	5	7	3,5	7	3,5	5	7

Abbildung 5-48 zeigt die Behandlungswirkung der Hochlastbelegung hinsichtlich des CSBs.

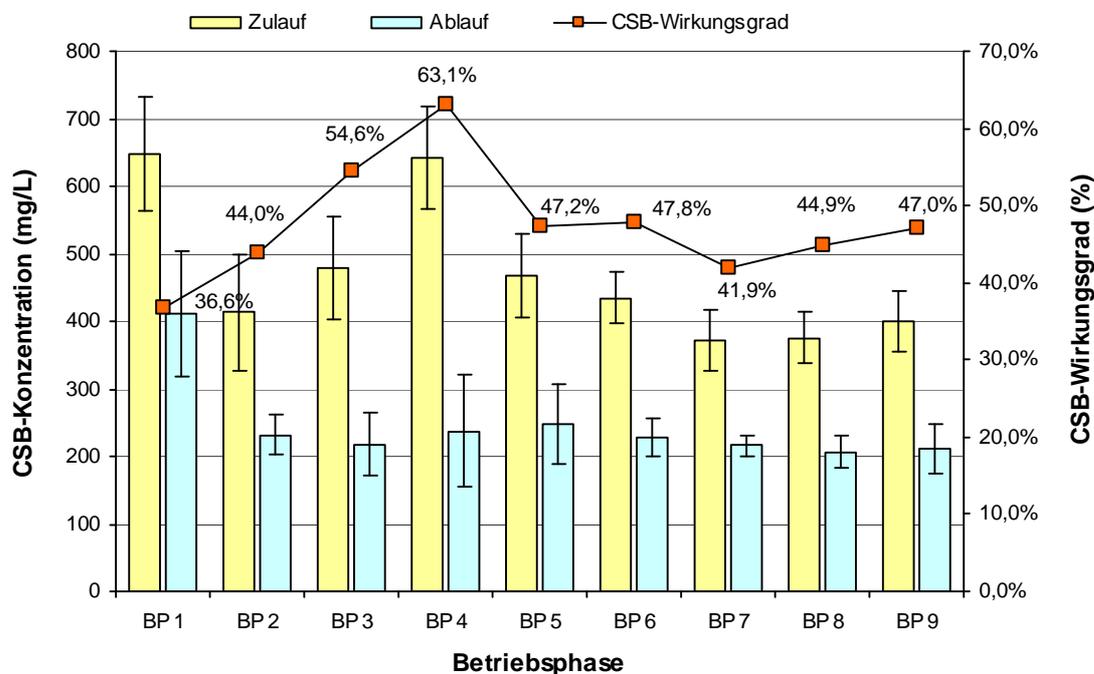


Abbildung 5-48: Änderung der CSB-Konzentration und des -Wirkungsgrades der Hochlastbelegung

In Abbildung 5-48 wird die Reduktion der CSB-Konzentration mit Hilfe der Hochlastbelegung dargestellt. Die CSB-Wirkungsgrade schwanken zwischen 36,6 % bis 63,1 %.

Inwiefern die Bemessungsparameter (Schlammalter, Gelöst-Sauerstoffkonzentration und hydraulische Aufenthaltszeit (HRT)) die Behandlungswirkung der Hochlastbelegung beeinflussen, wird durch die folgende orthogonale Matrix-Auswertung verdeutlicht. In Tabelle 5-19 und 5-20 sowie den Abbildungen 5-49 bis 5-51 sind die Ergebnisse der Auswertung mit der orthogonalen Matrix dargestellt.

Tabelle 5-19: Auswertungsergebnisse I mit orthogonaler Matrix der Hochlastbelegung

BP	BEMESSUNGSPARAMETER			ZIELPARAMETER
	HRT (h)	Schlammalter (d)	DO (mg/L)	CSB-Wirkungsgrad (%)
7	3,5	3	1,5	41,9 %
1	3,5	6	2,5	36,6 %
5	3,5	12	0,5	47,2 %
8	5	3	2,5	45,0 %
2	5	6	0,5	44,0 %
3	5	12	1,5	54,6 %
9	7	3	0,5	47,0 %
6	7	6	1,5	47,8 %
4	7	12	2,5	63,1 %

Tabelle 5-20: Auswertungsergebnisse II mit orthogonaler Matrix der Hochlastbelegung

Bezeichnung	Summe der Zielparameter		
	HRT (h)	Schlammalter (d)	DO (mg/L)
K_{1i} (i = a, b und c)	1,26	1,34	1,44
K_{2i} (i = a, b und c)	1,44	1,28	1,45
K_{3i} (i = a, b und c)	1,58	1,65	1,38
Bezeichnung	Mittelwerte der Summen der Zielparameter		
	HRT (h)	Schlammalter (d)	DO (mg/L)
K_{1iM} (i = a, b und c)	0,419	0,446	0,481
K_{2iM} (i = a, b und c)	0,479	0,428	0,482
K_{3iM} (i = a, b und c)	0,526	0,550	0,461
Bezeichnung	Einfluss der Bemessungsparameter		

	HRT (h)	Schlammalter (d)	DO (mg/L)
R_i (i = a, b und c)	0,11	0,122	0,022

Tabelle 5-20 zeigt, dass der Bemessungsparameter Schlammalter ($R = 0,122$) den Zielparame- ter CSB-Wirkungsgrad am stärksten beeinflusst. Der Einfluss der hydraulischen Aufent- haltszeit HRT ($R = 0,11$) und des Gelöst-Sauerstoffgehaltes DO ($R = 0,022$) ist geringer, wo- bei der Einfluss der HRT deutlich stärker ist als der Einfluss der DO.

5.3.3.4.1 Einfluss des Schlammalters im biologischen Reaktor

Ein langes Schlammalter im Belebungsbecken ist vorteilhaft für das Wachstum der Mikroor- ganismen, die besonders schwer biologisch abbaubare organische Verbindungen reduzieren können (Hashimoto & Sudo 1990). Die nachfolgende Abbildung 5-49 zeigt den CSB- Wirkungsgrad als Funktion des Schlammalters.

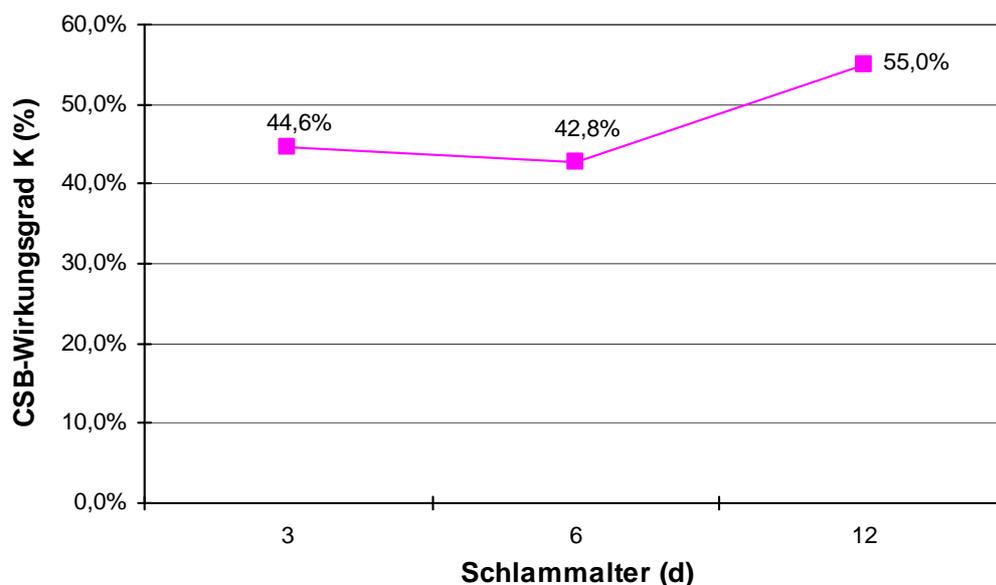


Abbildung 5-49: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Schlammaltern in der Hochlastbelebung

Es ist aus Abbildung 5-49 zu erkennen, dass mit zunehmendem Schlammalter der CSB- Wirkungsgrad der Hochlastbelebung deutlich ansteigt. Der maximale CSB-Wirkungsgrad wird bei einem Schlammalter von 12 Tagen erreicht; deshalb wird das Bemessungs- schlammalter mit 12 Tagen festgelegt.

5.3.3.4.2 Einfluss der Aufenthaltszeit des Abwassers im biologischen Reaktor

Je länger die hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers im Belebungsbecken ist, desto besser werden die organischen Verbindungen im Reaktor abgebaut. Abbildung 5-50 zeigt den CSB-Wirkungsgrad als Funktion der hydraulischen Aufenthaltszeit HRT.

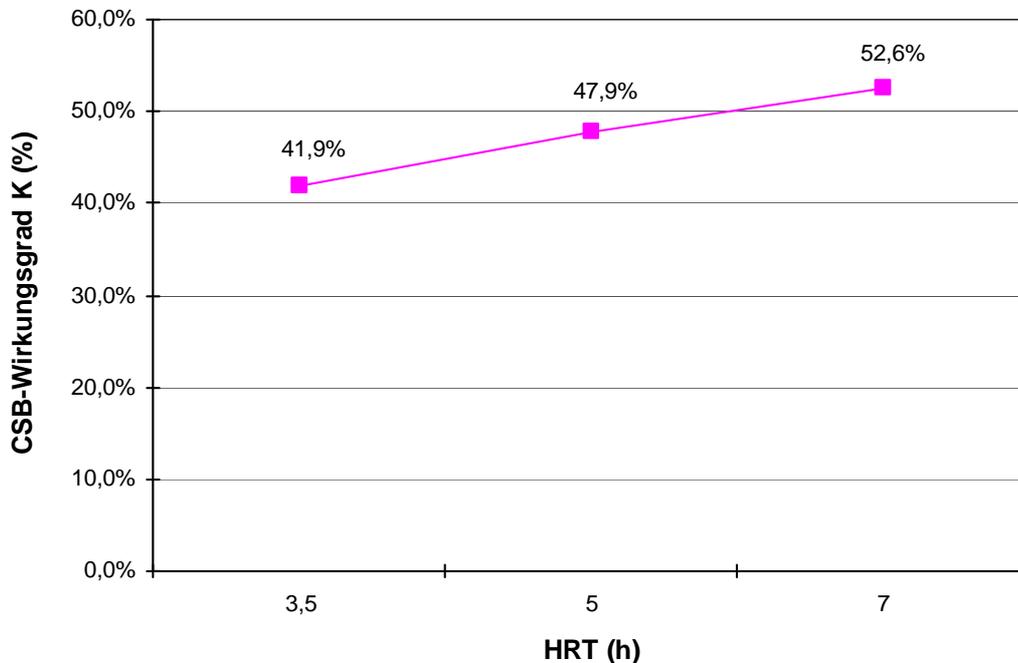


Abbildung 5-50: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen hydraulischen Aufenthaltszeiten der Hochlastbelebung

Aus Abbildung 5-50 ist erkennbar, dass mit zunehmender Aufenthaltszeit der CSB-Wirkungsgrad der Hochlastbelebung deutlich ansteigt. Da bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 7 Stunden ein maximaler CSB-Abbaugrad vorliegt, wird die Aufenthaltszeit mit 7 Stunden festgelegt.

5.3.3.4.3 Einfluss der Gelöst-Sauerstoffkonzentration im biologischen Reaktor

Die Gelöst-Sauerstoffkonzentration ist ein wesentlicher Bemessungs- und Betriebsparameter beim Belebungsverfahren. Die organischen Verbindungen (Kohlenstoffverbindungen) im Abwasser werden von den aeroben Mikroorganismen mit Hilfe des Sauerstoffs größtenteils zu Kohlenstoffdioxid abgebaut und teilweise in Biomasse umgesetzt. Folgende Abbildung 5-51 zeigt den CSB-Wirkungsgrad als Funktion der Gelöst-Sauerstoffkonzentration im Hochlastbelebungsbecken.

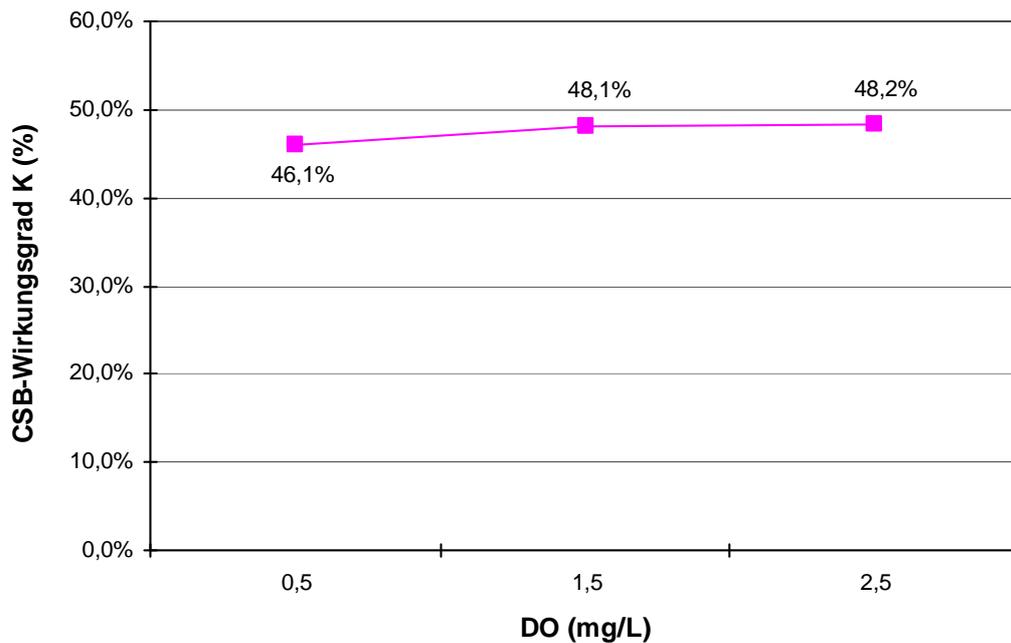


Abbildung 5-51: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen der Hochlastbelebung

In Abbildung 5-51 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Gelöst-Sauerstoffkonzentration nur eine minimale Veränderung des CSB-Wirkungsgrades stattfindet. Dies bedeutet, dass die Sauerstoffkonzentration keinen Einfluss auf den CSB-Wirkungsgrad hat.

Während der Betriebsphase bei $DO = 0,5 \text{ mg/L}$ entwickelte sich im Belebungsbecken Blähschlamm. Dies wurde erwartet, da die Zusammensetzung von Papierabwasser, besonders aufgrund des hohen Anteils an Kohlenhydraten, eine starke Neigung zur Blähschlamm-Entwicklung hat (Möbius 2010). Aufgrund des Einsatzes von vielen Chemikalien bei der Zellstoff- und Papierherstellung neigt das Papierabwasser zu einer starken Schaumbildung.

Da bei höheren Sauerstoffgehalten im Belebungsbecken die Blähschlammproblematik reduziert wird, wurde die Gelöst-Sauerstoffkonzentration in der Hochlastbelebung mit $1,5 \text{ mg/L}$ festgelegt.

5.3.3.5 Biofilter I

Im Abschnitt 5.3.2 wurde gezeigt, dass unter verschiedenen Versuchsbedingungen die BSB_5 - und TS-Ablaufkonzentrationen sowie die Färbung des Abwassers in der aerob-aeroben Behandlungsstraße die Emissionsanforderungen erfüllen. Zur Ermittlung der Bemessungsparameter wird wieder mit der orthogonalen Matrix-Methode gearbeitet.

In Tabelle 5-21 sind die Versuchsbedingungen der Betriebsphasen des Biofilters I dargestellt.

Tabelle 5-21: Versuchsbedingungen Biofilter I

Betriebsbedingungen		BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
Parameter	Zirkulationsgrad (%)	300	100	200	100	300	300	100	200	200
	Filtergeschwindigkeit (m/h)	4	4	4	2	2	6	6	6	2
	Luftgeschwindigkeit (m/h)	6	4	2	6	2	4	2	6	4

In Abbildung 5-52 ist die Behandlungswirkung bei den verschiedenen Betriebsphasen des Biofilters I dargestellt.

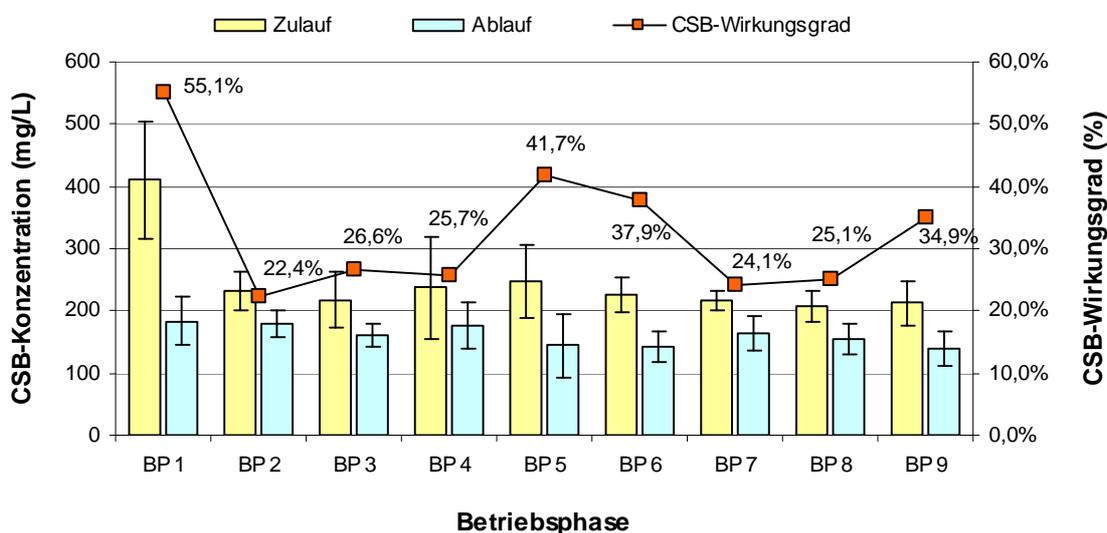


Abbildung 5-52: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades des Biofilters I

Aus Tabelle A5-5 und Abbildung 5-52 wird deutlich, dass mit dem Biofilter I die CSB-Konzentration des Abwassers reduziert wurde. Die CSB-Wirkungsgrade schwanken zwischen 22,4 % bis 55,1 %. Aufgrund der unterschiedlichen Zirkulationsgrade des Abwassers, der Filtergeschwindigkeit und der Luftgeschwindigkeit ergeben sich bei den CSB-Wirkungsgraden in den verschiedenen Betriebsphasen große Unterschiede.

In Tabelle 5-22 und 5-23 sowie den Abbildungen 5-53 bis 5-55 sind die Ergebnisse der orthogonalen Matrix-Methode aller Betriebsphasen des Biofilters I zusammengefasst.

Tabelle 5-22: Auswertungsergebnisse I mit orthogonaler Matrix des Biofilters I

BP	BEMESSUNGSPARAMETER			ZIELPARAMETER
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)	CSB-Wirkungsgrad (%)
4	100	2	6	25,7 %
2	100	4	4	22,4 %
7	100	6	2	24,1 %
9	200	2	4	34,9 %
3	200	4	2	26,6 %
8	200	6	6	25,1 %
5	300	2	2	41,7 %
1	300	4	6	55,1 %
6	300	6	4	37,9 %

Tabelle 5-23: Auswertungsergebnisse II mit orthogonaler Matrix des Biofilters I

Bezeichnung	Summe der Zielparameter		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
K_{1i} (i = a, b und c)	0,72	1,02	1,06
K_{2i} (i = a, b und c)	0,87	1,04	0,95
K_{3i} (i = a, b und c)	1,35	0,87	0,92
Bezeichnung	Mittelwerte der Summen der Zielparameter		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
K_{1iM} (i = a, b und c)	0,241	0,341	0,353
K_{2iM} (i = a, b und c)	0,289	0,347	0,317
K_{3iM} (i = a, b und c)	0,449	0,290	0,308
Bezeichnung	Einfluss der Bemessungsparameter		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
R_i (i = a, b und c)	0,208	0,057	0,045

Tabelle 5-23 zeigt, dass der Bemessungsparameter Zirkulationsgrad ($R = 0,208$) den Zielparame- ter (CSB-Wirkungsgrad) am stärksten beeinflusst. Der Einfluss der Filtergeschwindig- keit ($R = 0,057$) und der Luftgeschwindigkeit ($R = 0,045$) ist deutlich geringer, wobei der Einfluss der Filtergeschwindigkeit stärker ist als der Einfluss der Luftgeschwindigkeit.

5.3.3.5.1 Einfluss des Zirkulationsgrades

Das aus der Hochlastbelebung ablaufende Abwasser enthält viele suspendierte schwer biolo- gisch abbaubare organische Verbindungen, die vom Trägermaterial der Biofilter adsorbiert werden. Deshalb können die Biofilter verstopfen. Mit einem entsprechend hohen Zirkulati- onsgrad wird der Biofilter freigespült, so dass eine Verstopfung der Träger verhindert wird. Der CSB-Wirkungsgrad ist in Abbildung 5-53 als Funktion des Zirkulationsgrades aufgetra- gen.

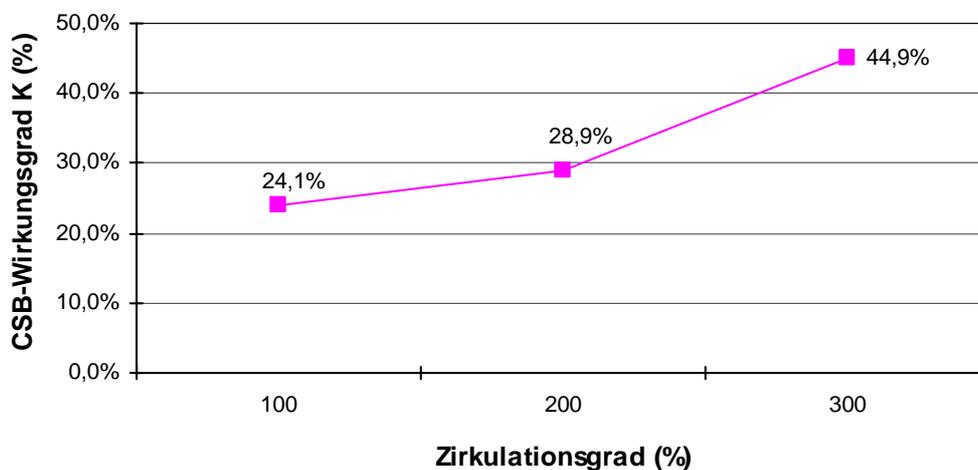


Abbildung 5-53: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Zirkulationsgra- den des Biofilters I

Abbildung 5-53 verdeutlicht, dass mit zunehmendem Zirkulationsgrad der CSB- Wirkungsgrad des Biofilters I deutlich ansteigen. Somit lässt sich ein Bemessungs- Zirkulationsgrad von 300 % ableiten.

5.3.3.5.2 Einfluss der Filtergeschwindigkeit

Der Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf den CSB-Wirkungsgrad zeigt Abbildung 5-54.

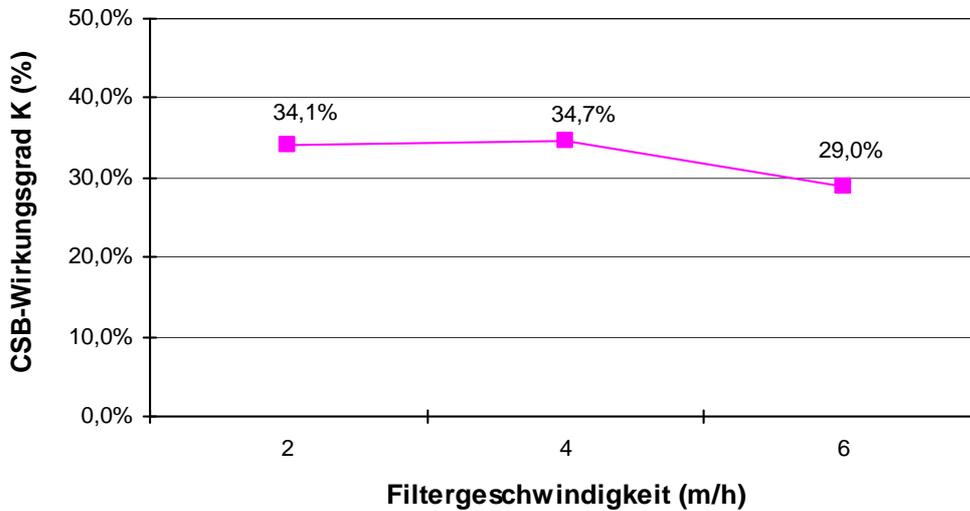


Abbildung 5-54: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten des Biofilters I

Aus Abbildung 5-54 ist ableitbar, dass sich mit zunehmender Filtergeschwindigkeit der CSB-Wirkungsgrad des Biofilters I kaum verändern. Somit kann die wirtschaftlichste Filtergeschwindigkeit mit 2 m/h angesetzt werden. Um Verstopfungen im Filter zu vermeiden wird eine Bemessungfiltergeschwindigkeit von 4 m/h gewählt.

5.3.3.5.3 Einfluss der Luftgeschwindigkeit

Die Luftgeschwindigkeit ist ein wesentlicher Bemessungsparameter bei den Biofiltern. Je höher die Luftgeschwindigkeit in den Biofiltern ist, desto mehr Sauerstoff wird im Abwasser gelöst. Die Biomasse im Biofilter baut mit einer entsprechenden Sauerstoffkonzentration die organischen Verbindungen im Abwasser ab. Wie auch bei den anderen Parametern wird die Bemessungsluftgeschwindigkeit mit der orthogonalen Matrix-Methode ermittelt. Die folgende Abbildung 5-55 zeigt den CSB-Wirkungsgrad als Funktion der Luftgeschwindigkeit.

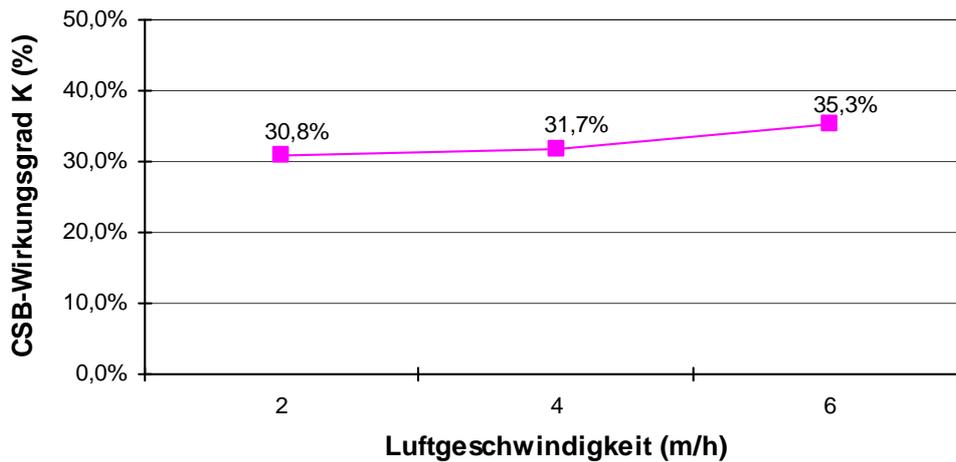


Abbildung 5-55: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten des Biofilters I

Aus Abbildung 5-55 ist erkennbar, dass sich mit zunehmender Luftgeschwindigkeit der CSB-Wirkungsgrad des Biofilters I kaum verändert. Bei $v = 2$ m/h beträgt der Wirkungsgrad durchschnittlich 30,8 %. Mit $v = 4$ m/h steigt der Wirkungsgrad durchschnittlich auf 31,7 % und mit $v = 6$ m/h auf 35,3 % an. Unter Zugrundelegung eines wirtschaftlichen Betriebes wird eine Bemessungsluftgeschwindigkeit des Biofilters I von 4 m/h empfohlen.

5.3.3.5.4 Bestimmung der optimalen Betthöhe des Biofilters I

Um die Investitionskosten beim Bau der Biofilter zu reduzieren, wurde die optimale Betthöhe der Biofilter bestimmt. Von Betriebsphase 2 bis 5 wurde die Veränderung der CSB-Konzentration entlang der Höhe der Biofilter untersucht. In Abbildung 5-56 sind die entsprechenden Versuchsergebnisse aufgetragen.

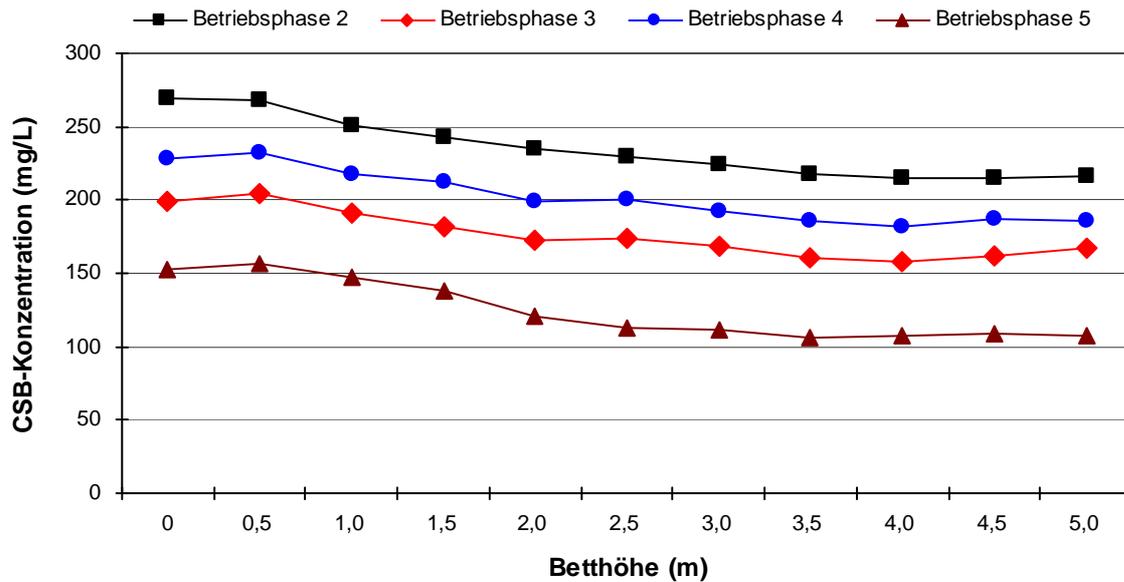


Abbildung 5-56: Veränderung der CSB-Konzentration des Biofilters I mit der Betthöhe

Abbildung 5-56 zeigt auf, dass sich die CSB-Konzentration mit größer werdender Betthöhe reduziert. Bis 0,5 m steigt die CSB-Konzentration leicht an, da dort durch physikalische Filtration die meisten suspendierten organischen Verbindungen adsorbiert werden. Danach wird die organische Substanz abgebaut. Ab 3,5 bis 5,0 Meter verändert sich die CSB-Konzentration fast nicht mehr. Dementsprechend kann die optimale Betthöhe des Biofilters I mit 3,5 m angesetzt werden.

5.3.3.6 UASB-Reaktor

Aufgrund der begrenzten Leistung der Zulaufpumpe und des vorhandenen Volumens des UASB-Reaktors können nur die untenstehenden hydraulischen Aufenthaltszeiten gewählt werden. In Tabelle 5-24 sind die Versuchsbedingungen der Betriebsphasen des UASB-Reaktors aufgeführt.

Tabelle 5-24: Versuchsbedingungen des UASB-Reaktors

Betriebsbedingungen		BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
Parameter	hydraulische Aufenthaltszeit (h)	8	10	12	12	10	12	8	10	8

In Abbildung 5-57 sind im Überblick die Behandlungswirkungen des UASB-Reaktors dargestellt.

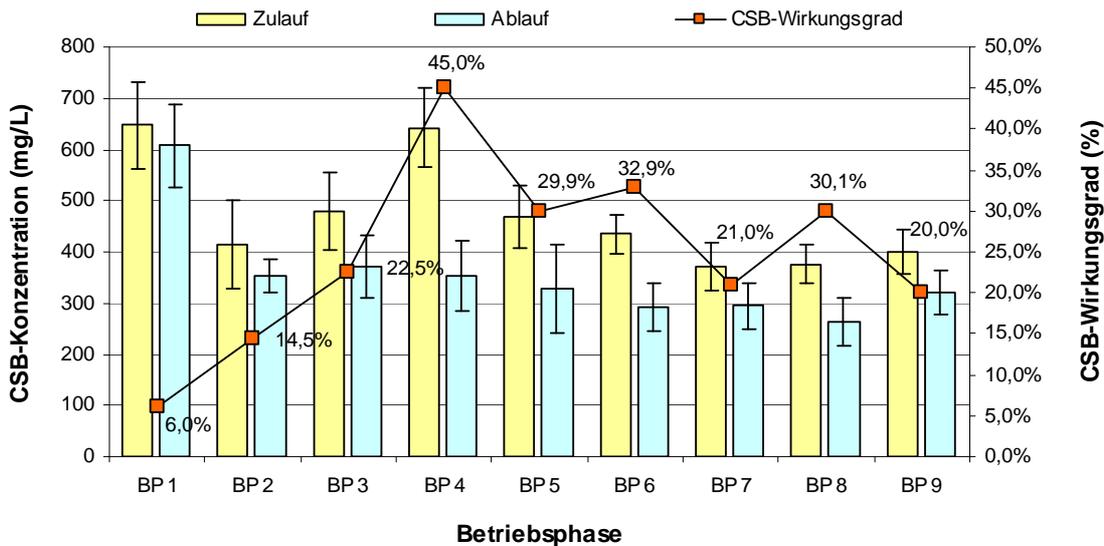


Abbildung 5-57: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades des UASB Reaktors

Abbildung 5-57 zeigt, dass mit dem UASB-Reaktor die CSB-Konzentration des Abwassers reduziert wurde. Der CSB-Wirkungsgrad schwankte zwischen 6,0 % bis 45,0 %. Aufgrund der unterschiedlichen hydraulischen Aufenthaltszeiten gibt es bei den CSB-Wirkungsgraden der verschiedenen Betriebsphasen große Unterschiede.

Wie auch bei den anderen Reaktoren wird auch beim UASB-Reaktor der maßgebende Bemessungsparameter (hydraulische Aufenthaltszeit) mit der orthogonalen Matrix-Methode ermittelt.

In Tabelle 5-25 und 5-26 sowie Abbildung 5-58 sind die Ergebnisse der orthogonalen Matrix-Methode der gesamten Betriebsphasen des UASB-Reaktors dargestellt.

Tabelle 5-25: Ergebnisse I der orthogonalen Matrix-Methode mit dem UASB-Reaktor

BP	PARAMETER	ZIELPARAMETER	
	HRT (h)	CSB-Wirkungsgrad (%)	Wirkungsgrad des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses (%)
4	12	45,0 %	19,6 %
2	10	14,5 %	38,8 %
7	8	21,0 %	8,4 %
9	8	20,0 %	10,3 %
3	12	22,5 %	36,9 %
8	10	30,1 %	12,0 %
5	10	29,9 %	13,9 %

BP	PARAMETER	ZIELPARAMETER	
	HRT (h)	CSB-Wirkungsgrad (%)	Wirkungsgrad des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses (%)
1	8	6,0 %	20,7 %
6	12	32,9 %	18,5 %

Tabelle 5-26: Ergebnisse II der orthogonalen Matrix-Methode mit dem UASB-Reaktor

Bezeichnung	Summe der Zielparameter (ZP)	
	Zielparameter: CSB-Wirkungsgrad (%)	Zielparameter: Wirkungsgrad des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses (%)
	HRT (h)	HRT (h)
K ₁	= 45,0 % + 22,5 % + 32,9 % = 1,004	= 19,6 % + 36,9 % + 18,5 % = 0,75
K ₂	= 14,5 % + 30,1 % + 29,9 % = 0,745	= 38,8 % + 12,0 % + 13,9 % = 0,647
K ₃	= 21,0 % + 20,0 % + 6,0 % = 0,47	= 8,4 % + 10,3 % + 20,7 % = 0,394
Bezeichnung	Mittelwerte der Summen der Zielparameter (ZP)	
	Zielparameter: CSB-Wirkungsgrad (%)	Zielparameter: Wirkungsgrad des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses (%)
	HRT (h)	HRT (h)
K _{1M}	= 1,004 / 3 = 0,335	= 0,75 / 3 = 0,250
K _{2M}	= 0,745 / 3 = 0,248	= 0,647 / 3 = 0,215
K _{3M}	= 0,47 / 3 = 0,157	= 0,394 / 3 = 0,131
Bezeichnung	Einfluss der Bemessungsparameter	
	Zielparameter: CSB-Wirkungsgrad (%)	Zielparameter: Wirkungsgrad des BSB ₅ /CSB-Verhältnisses (%)
	HRT (h)	HRT (h)
R	0,178	0,119

Tabelle 5-26 zeigt, dass anhand der beiden Zielparameter CSB-Wirkungsgrad und Wirkungsgrad des BSB₅/CSB-Verhältnisses eine Aufenthaltszeit von 12 Stunden im UASB-Reaktor anzusetzen ist.

5.3.3.6.1 Einfluss der Aufenthaltszeit des Abwassers im UASB-Reaktor

Je länger die hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers im UASB-Reaktor ist, desto mehr organische Verbindungen können abgebaut werden. Abbildung 5-58 zeigt den CSB-Wirkungsgrad und den Wirkungsgrad des BSB₅/CSB-Verhältnisses in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit HRT.

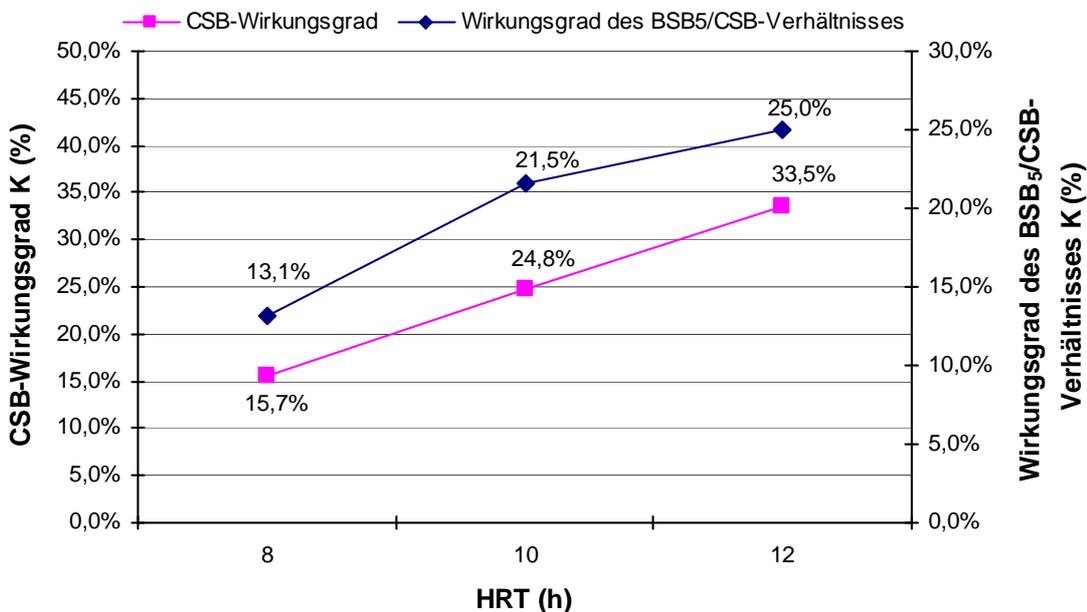


Abbildung 5-58: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen hydraulischen Aufenthaltszeiten im UASB-Reaktor

Aus Abbildung 5-58 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Aufenthaltszeit die CSB-Wirkungsgrade des Reaktors deutlich ansteigen werden. Dies zeigt, dass lange Aufenthaltszeiten vorteilhaft für den Abbau der Kohlenstoffverbindungen sowie schwer biologisch abbaubarer Verbindungen sind. Sowohl der maximale CSB-Wirkungsgrad als auch der BSB₅/CSB-Wirkungsgrad werden mit 33,5 % bzw. 25 % bei einer Aufenthaltszeit von 12 h erreicht. Somit sollte die hydraulische Aufenthaltszeit des UASB-Reaktors 12 Stunden betragen.

5.3.3.6.2 Biogasproduktion

Beim Probebetrieb des UASB-Reaktors wurde Impfschlamm aus dem Eindicker der Kläranlage der Papierfabrik entnommen. Seit der dritten Betriebsphase wird Biogas erzeugt (im Vergleich zur theoretische Biogasmenge jedoch lediglich nur ca. 1/10). Im Reaktor konnten noch keine Pellets gefunden werden. Ab der vierten Betriebsphase wurden Pellets aus dem UASB-Reaktor einer Zitronensäure-Fabrik aus Weifang (Shandong Provinz) zudosiert. Infolge dieser Maßnahme wurde wesentlich mehr Biogas im UASB-Reaktor erzeugt.

Nach der Zudosierung der Pellets in der vierten Betriebsphase, wird die erzeugte Biogasmenge mit der theoretischen Biogasmenge jeden Tag verglichen. Theoretisch sollen im UASB-

Reaktor pro kg CSB ca. $0,3 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ erzeugt werden. Das Biogas enthält ca. 60-65 % Methan, weshalb ca. $0,5 \text{ m}^3$ Biogas durch den Abbau eines kg CSB erzeugt wird.

In Abbildung 5-59 ist im Überblick die Biogasproduktion des UASB-Reaktors, sowohl real im Versuchsreaktor als auch theoretisch, dargestellt.

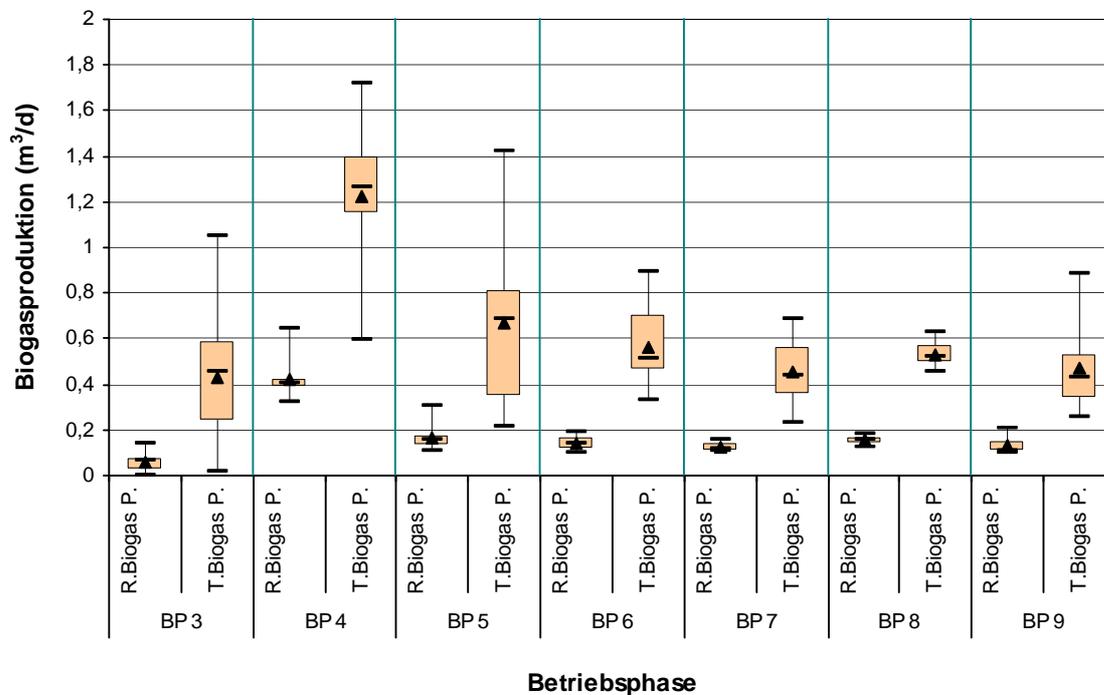


Abbildung 5-59: Veränderung der Biogasproduktion im UASB Reaktors

Anmerkung:

R.Biogas P. ----- reale Biogasproduktion (m^3/d).

T.Biogas P. ----- theoretische Biogasproduktion (m^3/d).

Abbildung 5-59 zeigt, dass im UASB-Reaktor wesentlich weniger Biogas produziert wird als theoretisch zu erwarten gewesen ist. Im Vergleich zu der theoretischen Produktionsmenge des Biogases ($0,5 \text{ m}^3$ Biogas/kg CSB) wird nur ca. $1/6$ des Biogases im UASB-Reaktor erzeugt. Dies kommt zustande, da das Papierabwasser viele schwer biologisch abbaubare große Molekülverbindungen und aromatische Verbindungen enthält, welche die Biogasproduktion im Reaktor hemmen.

Bei Papierabwässern mit niedriger CSB-Zulaufkonzentration wurden die UASB-Reaktoren häufig zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers verwendet.

5.3.3.6.3 Veränderung der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers

In Abbildung 5-60 ist die Veränderung der BSB_5/CSB -Verhältnisses im UASB-Reaktor dargestellt.

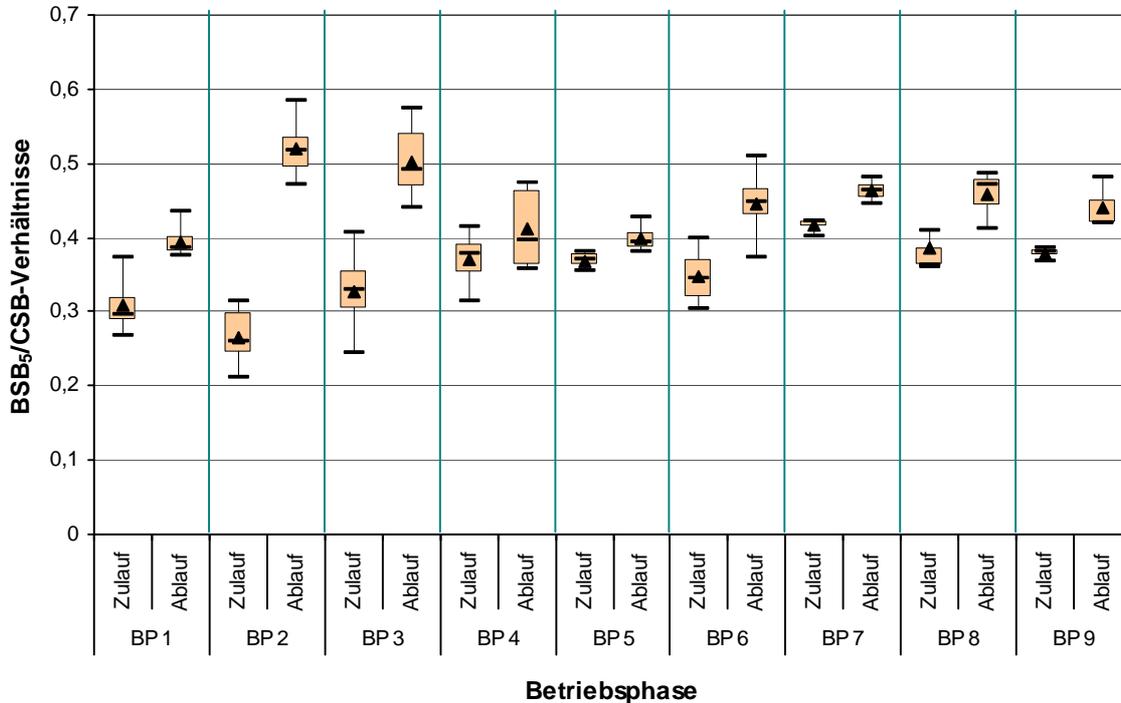


Abbildung 5-60: Veränderung der BSB_5/CSB -Verhältnisse des UASB Reaktors

Aus Abbildung 5-60 wird deutlich, dass sich im UASB-Reaktor die BSB_5/CSB -Verhältnisse des Abwassers erhöht haben. Die BSB_5/CSB -Verhältnisse sind von ca. 0,25 bis 0,4 auf ca. 0,4 bis 0,6 angestiegen. Dies bedeutet, dass mit dem UASB Reaktor die biologische Abbaubarkeit des Abwassers deutlich verbessert werden kann.

5.3.3.7 Biofilter II

Im Abschnitt 5.3.2 wurde gezeigt, dass unter verschiedenen Versuchsbedingungen die BSB_5 - und CSB -, die TS -Ablaufkonzentrationen sowie die Färbung der aerob-aeroben Behandlungsstraße erreicht werden können. In Tabelle 5-27 sind die Versuchsbedingungen der Betriebsphasen mit dem Biofilter II zusammengefasst.

Tabelle 5-27: Versuchsbedingungen Biofilter II

Betriebsbedingungen		BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
Parameter	Zirkulationsgrad (%)	300	100	200	100	300	300	100	200	200
	Filtergeschwindigkeit (m/h)	4	4	4	2	2	6	6	6	2
	Luftgeschwindigkeit (m/h)	6	4	2	6	2	4	2	6	4

In Abbildung 5-61 ist die Behandlungswirkung des Biofilters II dargestellt.

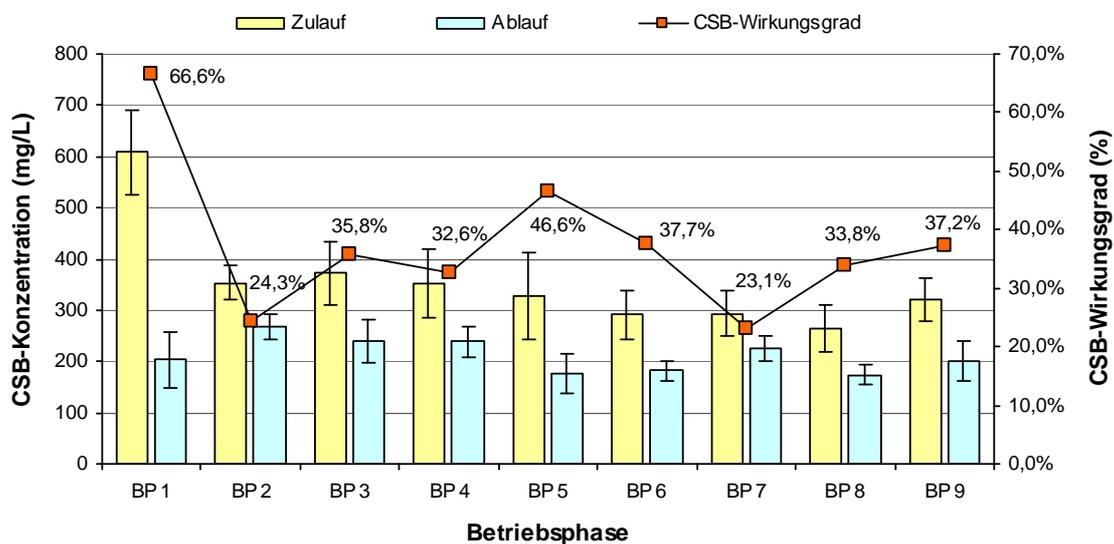


Abbildung 5-61: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades des Biofilters II

Tabelle A5-7 und Abbildung 5-61 zeigen, dass mit dem Biofilter II die CSB-Konzentrationen des Abwassers reduziert werden können. Die CSB-Wirkungsgrade schwanken zwischen 23,1 % und 66,6 %. Aufgrund der unterschiedlichen Zirkulationsgrade, Filter- und Luftgeschwindigkeiten gab es bei den CSB-Wirkungsgraden der verschiedenen Betriebsphasen große Unterschiede.

In Tabelle 5-28, 5-29 und den Abbildungen 5-62 bis 5-65 sind die Auswertungsergebnisse mit der orthogonalen Matrix-Methode der gesamten Betriebsphasen des Biofilters II dargestellt.

Tabelle 5-28: Auswertungsergebnisse I mit der orthogonalen Matrix-Methode

BP	BEMESSUNGSPARAMETER			ZIELPARAMETER
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)	CSB-Wirkungsgrad (%)
4	100	2	6	32,6 %
2	100	4	4	24,3 %
7	100	6	2	23,1 %
9	200	2	4	37,2 %
3	200	4	2	35,8 %
8	200	6	6	33,8 %
5	300	2	2	46,7 %
1	300	4	6	66,6 %
6	300	6	4	37,7 %

Tabelle 5-29: Auswertungsergebnisse II mit der orthogonalen Matrix-Methode

Bezeichnung	Summe der Zielparameter		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
K_{1i} (i = a, b und c)	0,80	1,16	1,33
K_{2i} (i = a, b und c)	1,07	1,27	0,99
K_{3i} (i = a, b und c)	1,51	0,95	1,06
Bezeichnung	Mittelwerte der Summen der Zielparameter		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
K_{1iM} (i = a, b und c)	0,267	0,388	0,443
K_{2iM} (i = a, b und c)	0,356	0,422	0,331
K_{3iM} (i = a, b und c)	0,503	0,315	0,352
Bezeichnung	Einfluss der Bemessungsparameter		
	Zirkulationsgrad (%)	Filtergeschwindigkeit (m/h)	Luftgeschwindigkeit (m/h)
R_i (i = a, b und c)	0,236	0,107	0,113

Tabelle 5-29 zeigt, dass der Bemessungsparameter Zirkulationsgrad ($R = 0,236$) den Zielparame-
ter (CSB-Wirkungsgrad) am stärksten beeinflusst. Der Einfluss der Luftgeschwindigkeit ($R = 0,113$)
und der Filtergeschwindigkeit ($R = 0,107$) ist geringer, wobei der Einfluss der
Luftgeschwindigkeit stärker ist als der Einfluss der Filtergeschwindigkeit.

5.3.3.7.1 Einfluss des Zirkulationsgrades

Das aus dem UASB-Reaktor ablaufende Abwasser enthält viele suspendierte organische
Verbindungen, die von den Trägern der Biofilter adsorbiert und nicht abgebaut werden, so
dass die Biofilter verstopfen. Infolge einer Zirkulation werden die Biofilter unter gleicher
Schmutzbelastung hydraulisch höher belastet, so dass der Biofilm auf dem Trägermaterial
abgespült wird, was eine Verstopfung der Träger verhindert.

In folgender Abbildung 5-62 ist der CSB-Wirkungsgrad gegen den Zirkulationsgrad aufge-
tragen.

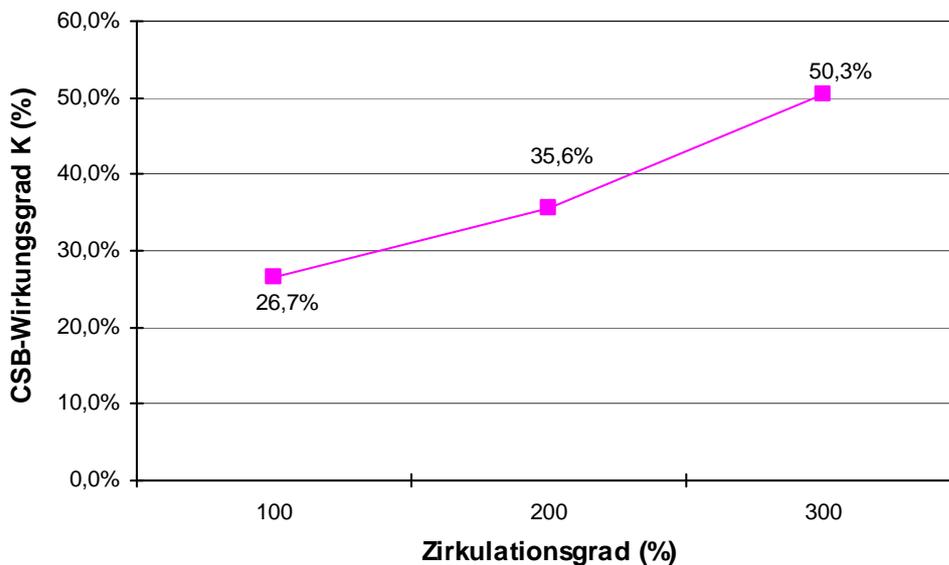


Abbildung 5-62: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Zirkulationsgra-
den des Biofilters II

Es ist aus Abbildung 5-62 erkennbar, dass mit zunehmenden Zirkulationsgraden der CSB-
Wirkungsgrad des Biofilters II deutlich ansteigt. Mit einem Zirkulationsgrad von 100 % be-
trägt der Wirkungsgrad durchschnittlich 26,7 %. Mit einem Zirkulationsgrad von 300 %
steigt der Wirkungsgrad auf 50,3 % an. Dementsprechend sollte der Zirkulationsgrade des
Biofilters II auf 300 % eingestellt werden.

5.3.3.7.2 Einfluss der Filtergeschwindigkeit

In Abbildung 5-63 ist der CSB-Wirkungsgrad als Funktion der Filtergeschwindigkeit aufgetragen.

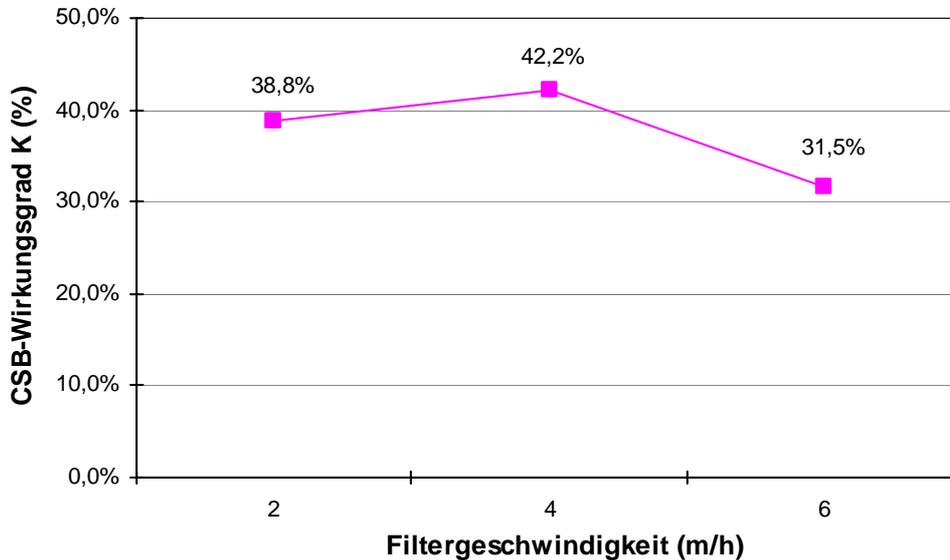


Abbildung 5-63: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Filtergeschwindigkeit des Biofilters II

Es ist aus Abbildung 5-63 zu erkennen, dass sich mit zunehmender Filtergeschwindigkeit der CSB-Wirkungsgrad des Biofilters II nur wenig verändert. Mit $V_F = 2$ m/h beträgt der Wirkungsgrad durchschnittlich 38,8 %, mit $V_F = 4$ m/h stieg der Wirkungsgrad durchschnittlich auf 42,2 % an. Im Vergleich mit dem Wirkungsgrad (31,6 %) bei $V_F = 6$ m/h sank der Wirkungsgrad wieder ab. Einerseits wird mit einer hohen Filtergeschwindigkeit die Aufenthaltszeit der organischen Verbindungen im Reaktor verkürzt, während andererseits der Biofilm auf den Trägern durch starke Spülung abgewaschen wird. Es kann geschlossen werden, dass die optimale Filtergeschwindigkeit des Biofilters II 4 m/h beträgt.

5.3.3.7.3 Einfluss der Luftgeschwindigkeit

Die Luftgeschwindigkeit ist ein wesentlicher Bemessungsparameter der Biofilter. Je höher die Luftgeschwindigkeit in den Biofiltern ist, desto mehr Sauerstoff wird im Abwasser gelöst. Die Biomasse im Biofilter kann mit genügend Sauerstoff die organischen Verbindungen im Abwasser abbauen. In Abbildung 5-64 ist der CSB-Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Luftgeschwindigkeit aufgetragen.

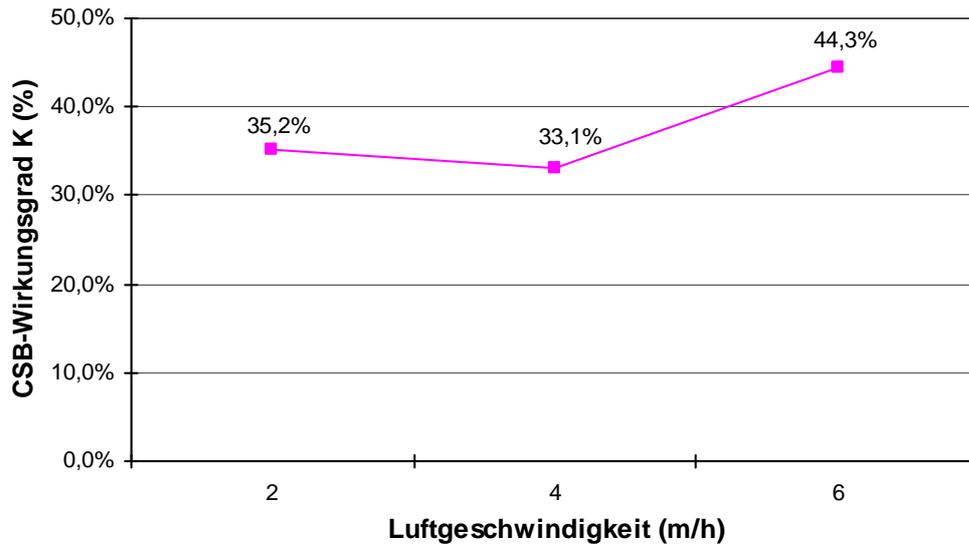


Abbildung 5-64: Veränderung des CSB-Wirkungsgrades bei verschiedenen Luftgeschwindigkeit des Biofilters II

Abbildung 5-64 zeigt, dass mit zunehmender Luftgeschwindigkeit der CSB-Wirkungsgrad des Biofilters II deutlich ansteigt. Die maßgebende Luftgeschwindigkeit des Biofilters II beträgt dementsprechend 6 m/h.

5.3.3.7.4 Bestimmung der optimalen Betthöhe des Biofilters II

Um die Investitionskosten des Biofilters zu reduzieren, wird die optimale Betthöhe des Biofilters bestimmt. In den Betriebsphasen 2 bis 5 wurde die Veränderung der CSB-Konzentration entlang der Höhe des Biofilters II untersucht. In Abbildung 5-65 sind die Versuchsergebnisse dargestellt.

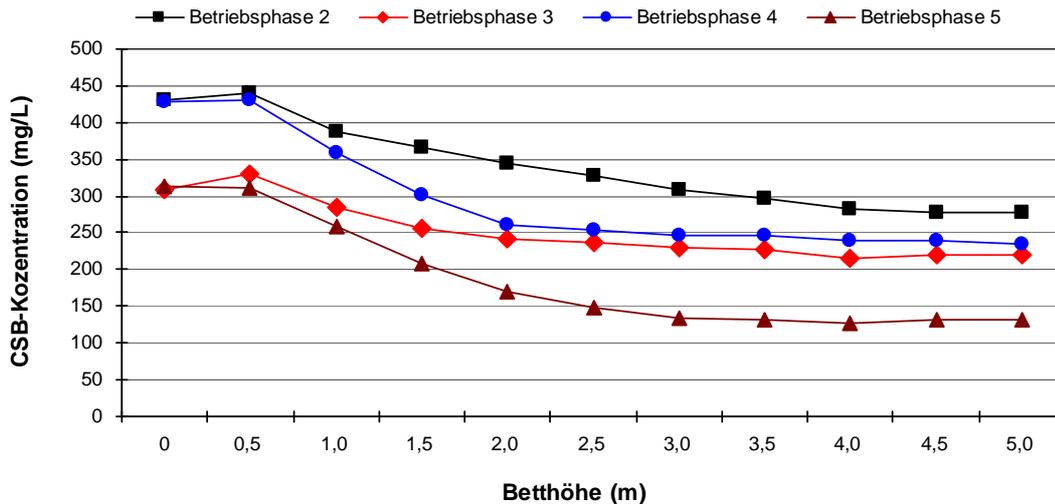


Abbildung 5-65: Veränderung der CSB-Konzentration des Biofilters II über die Betthöhe

Abbildung 5-65 zeigt, dass es erwartungsgemäß Unterschiede des CSB-Abbaus mit der Höhe gibt. Von 0 bis 0,5 m steigt die CSB-Konzentration leicht an, da der Biofilter in dieser Höhe durch physikalische Filtration die meisten suspendierten organischen Verbindungen adsorbiert. Danach werden die organischen Substanzen als gelöste Verbindungen abgebaut, weshalb die CSB-Konzentration in dieser Höhe leicht ansteigt. Von 0,5 bis 3,0 m werden die meisten CSB-Frachten abgebaut (Wirkungsgrad von 90-95 %) Von 3,0 bis 4,0 m wird die CSB-Fracht noch etwas reduziert und hat einen Wirkungsgrad von ca. 10 %. Von 4,0 bis 5,0 Meter werden die CSB-Konzentrationen fast nicht mehr verändert. Ausgehend von Abbildung 5-65 wird die Betthöhe des Biofilters II auf 4,0 m festgelegt.

5.3.3.8 Zwischenzusammenfassung II

Die Bemessungsparameter der einzelnen Verfahrensstufen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ❖ Mikroelektrolyseverfahren: HRT = 3 Stunden, Anfangs-pH-Wert = 6, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 7,0 mg/L. Während den Betriebsphasen konnte ein CSB-Wirkungsgrad von maximal ca. 70 % (Betriebsphase 2) erreicht werden; das BSB₅/CSB-Verhältnis stieg durchschnittlich von 0,29 auf 0,36 an.
- ❖ Hochlastbelebung: HRT = 7 Stunden, Schlammalter = 12 Tage, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 1,50 mg/L. Während den Betriebsphasen konnte ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 63 % (Betriebsphase 4) erreicht werden.
- ❖ UASB-Reaktor: HRT = 12 Stunden. Während den Betriebsphasen konnte ein CSB-Wirkungsgrad von maximal 45 % (Betriebsphase 4) erreicht werden; das BSB₅/CSB-Verhältnis konnte durchschnittlich von 0,36 auf 0,45 angehoben werden.

- ❖ Biofilter I (nach Hochlastbelebung): Filtergeschwindigkeit = 4 m/h, Luftgeschwindigkeit = 6 m/h, Zirkulationsgrad = 300 %, optimale Betthöhe = 4 m. Der maximale CSB-Wirkungsgrad betrug 55 % (Betriebsphase 1).
- ❖ Biofilter II (nach UASB-Reaktor): Filtergeschwindigkeit = 4 m/h, Luftgeschwindigkeit = 6 m/h, Zirkulationsgrad = 300 %, optimale Betthöhe = 4 m. Es ergab sich ein maximaler CSB-Wirkungsgrad von 65 % (Betriebsphase 1).

5.3.4 Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen und Veränderung des Ligningehaltes im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen

5.3.4.1 Einleitung

Die drei wesentlichen Anteile am Faserrohstoff zur Zellstoffherstellung sind Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Bei den Soda-Aufschlussverfahren mit Stroh als Rohstoff zur Zellstoffherstellung werden die meisten Lignin-Verbindungen in der Schwarzlauge aufgeschlossen. Das bei der Zellstoffherstellung erzeugte Abwasser enthält insgesamt 29 unterschiedliche organische Verbindungen (Sun *et al.* 2005).

Zur Beurteilung der Wirkungsweise der unterschiedlichen Behandlungsstufen wird nachfolgend die Molekulargewichtsverteilung der organischen Verbindungen aufgezeigt. Je kleiner das Molekulargewicht ist, desto besser lassen sich die Stoffe biologisch abbauen. Weiterhin wird der Ligningehalt des Abwassers bestimmt, um die Wirkungsweise der verschiedenen Behandlungsstufen zu beurteilen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass mit dem oben genannten Behandlungsverfahren das Mittelstufenabwasser bei der Zellstoff- und Papierherstellung erfolgreich behandelt werden kann. So konnte nachgewiesen werden, dass die biologische Abbaubarkeit (BSB₅/CSB-Verhältnis) des Abwassers nach dem MEV und dem UASB- Reaktor deutlich verbessert werden kann.

Zur weiteren Detaillierung der biologischen Abbaubarkeit soll die Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen vor und nach den jeweiligen Behandlungsverfahren bestimmt werden. Weiterhin wird der Ligningehalt vor und nach den Behandlungsverfahren ermittelt. In einem weiteren Schritt soll abgeschätzt werden, wie die organischen Verbindungen nach jeder Behandlungsstufe umgewandelt werden.

5.3.4.2 Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen

5.3.4.2.1 Versuchsprogramm und Messgeräte

Um die Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen im Abwasser zu untersuchen, wurden während der Betriebsphasen 7 und 8 der halbtechnischen Versuche Proben aus verschiedenen Behandlungsstufen mit der Gel-Filtration-Chromatography (GFC) (Biosciences 2002) analysiert. Zuerst wird die Wasserprobe mit einer 0,45 µm Membran filtriert. Danach wird die Wasserprobe direkt im GFC-Gaschromatograph analysiert.

Folgende Messgeräte und Messeinrichtungen sind zur Molekulargewichtsverteilung notwendig:

- GFC System: Lc-10ADvp, Firma SHIMADZU (Japan)
 - Pumpe: Lc-10ADvp;
 - Brechungsfaktordetektor: RID-10A;
 - Kontroller: SCL-10Avp;
 - Kolumnenheizgerät: CTO-10ASvp.
- Chromatographie Kolumne: TSK4000; Messbereich: Molekulargewicht $<10^6$;
- Standardsampler: Polyglykol; Firma Merck (Deutschland)

5.3.4.2.2 Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzung des Abwassers für die verschiedenen Behandlungsstufen

In Abbildung 5-66 ist die Molekulargewichtverteilung des Zu- und Ablaufs des MEVs, des Ablaufs der Hochlastbelebung sowie des Ablaufs des Biofilters I aufgetragen.

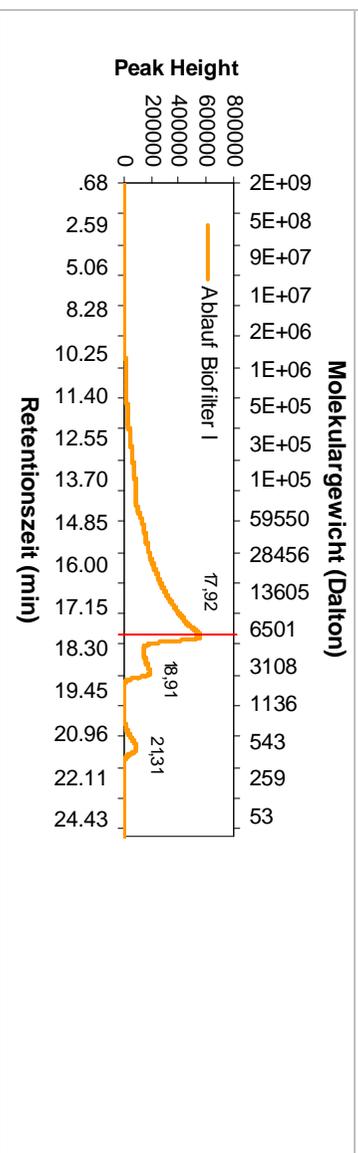
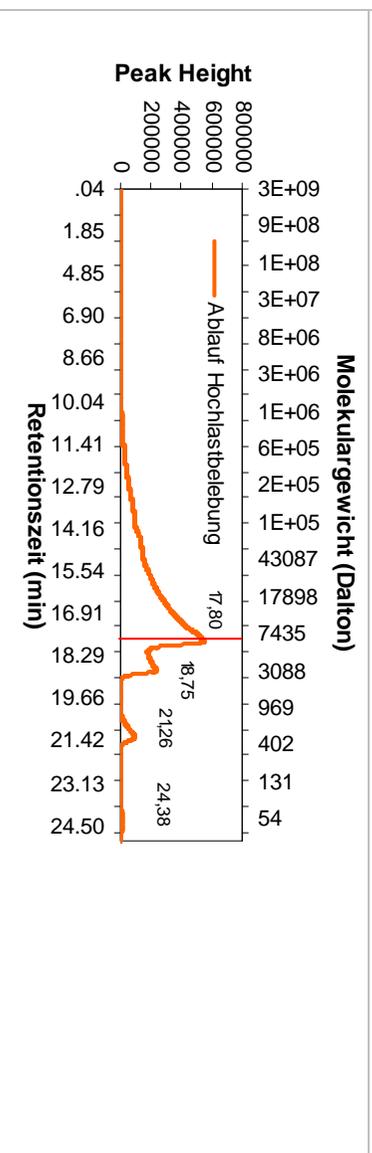
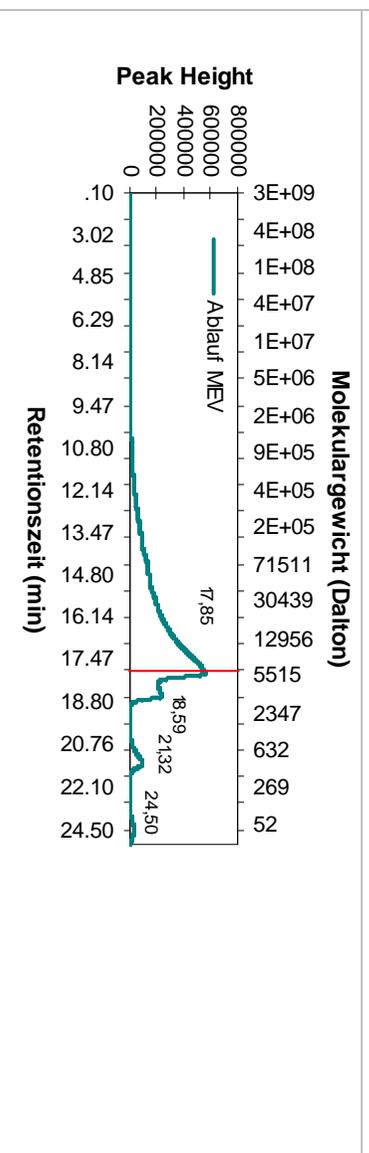
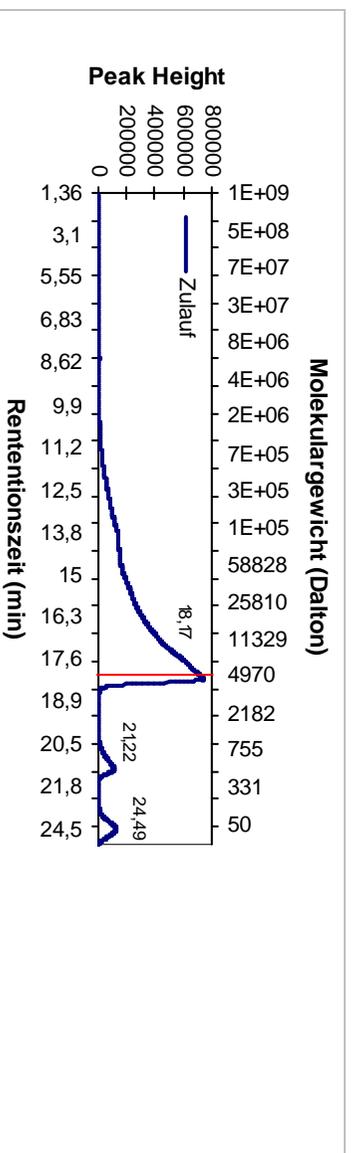


Abbildung 5-66: Molekulargewichtverteilung des Ablaufs der aerob-aeroben Behandlungsstufe

Bei der Untersuchung des GFC-Verfahrens (s. Abbildung 5-66) zeigt sich, dass nach der aerob-aeroben Behandlungsstufe die meisten organischen Verbindungen abgebaut werden. Im GFC-Spektrogramm werden zuerst die Substanzen mit großen Molekülen erfasst. Die Retentionszeit ist somit geringer, als bei kleineren Molekülen. Die Menge der erfassten Moleküle wird über den Flächeninhalt unterhalb des Graphen beschrieben.

Im Vergleich des GFC-Spektrogramms zwischen Zu- und Ablauf des MEVs, der Hochlastbelebungs- und des Biofilter I wird deutlich, dass der Zulauf der halbtechnischen Versuchsanlage insgesamt drei Wellenberge (Retentionszeit = 18,17 min; 21,22 min und 24,49 min) aufweist. Im Zeitraum von 10,80 min bis 16,40 min beträgt das Molekulargewicht der organischen Verbindungen im Abwasser ca. 1.000.000 bis ca. 12.500 und im Zeitraum von 16,40 bis 18,17 min ca. 12.500 bis ca. 4.200. Auf dem Wellenberg von 21,22 min beträgt das Molekulargewicht ca. 650 bis ca. 350 und auf dem Wellenberg von 24,49 min weist das Molekulargewicht einen Wert kleiner als 100 auf.

Die Untersuchung mit dem GFC-Verfahren zeigt, dass nach der Elektrolyse-Reaktion die drei vorhandenen Wellenberge (Retentionszeit = 17,85 min; 21,32 min und 24,50 min) abgesunken sind. Dies bedeutet, dass mit dem MEV nicht nur die organischen Verbindungen mit großen Molekülen sondern auch mit kleinen Molekülen reduziert werden können. Die zweite Graphik in Abbildung 5-66 zeigt, dass durch das MEV große Moleküle in kleinere Moleküle umgewandelt werden (s. Wellenberg bei Retentionszeit von 18,59 min). Diese Tatsache verdeutlicht, dass nach dem MEV die biologische Abbaubarkeit des Abwassers verbessert werden kann.

Die Untersuchung mit dem GFC-Verfahren zeigt, dass nach der Hochlastbelebungs- die vier vorhandenen Wellenberge (Retentionszeit = 17,80 min; 18,75 min; 21,26 min und 24,38 min) weitestgehend abgesunken sind und auch die Anzahl der Moleküle entsprechend abgenommen hat. Dies bedeutet, dass nach der Hochlastbelebungs- die organischen Verbindungen weitestgehend abgebaut werden können.

Auch mit dem Biofilter I können die drei Wellenberge (Retentionszeit = 17,92 min; 18,91 min und 21,31 min) weitergehend reduziert werden, so dass auch mit diesem Verfahren die organischen Verbindungen weitergehend abgebaut werden können.

In Abbildung 5-67 sind die Molekulargewichtverteilungen des Zu- und Ablaufs des MEVs, des Ablaufs des UASB-Reaktors sowie des Ablaufs des Biofilters II aufgetragen.

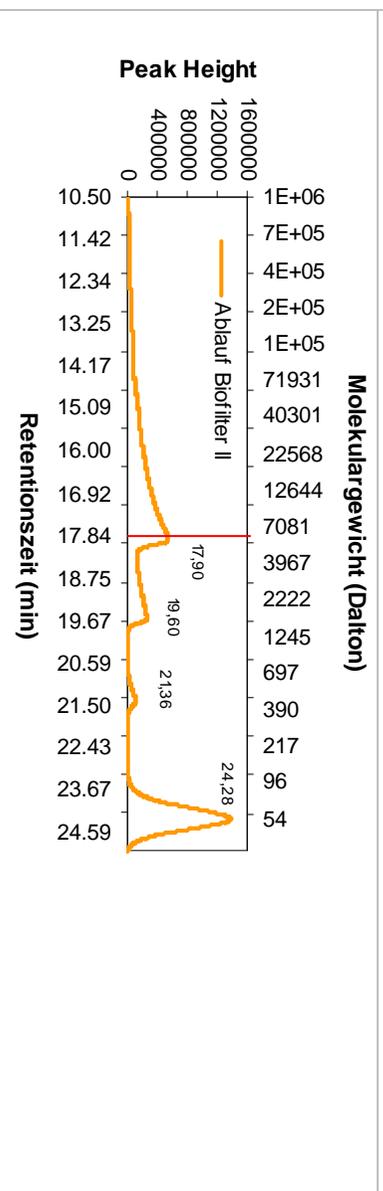
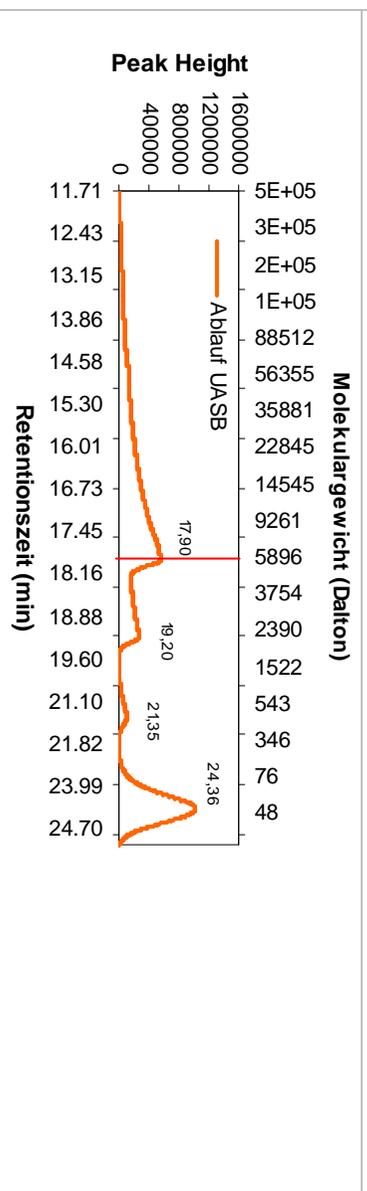
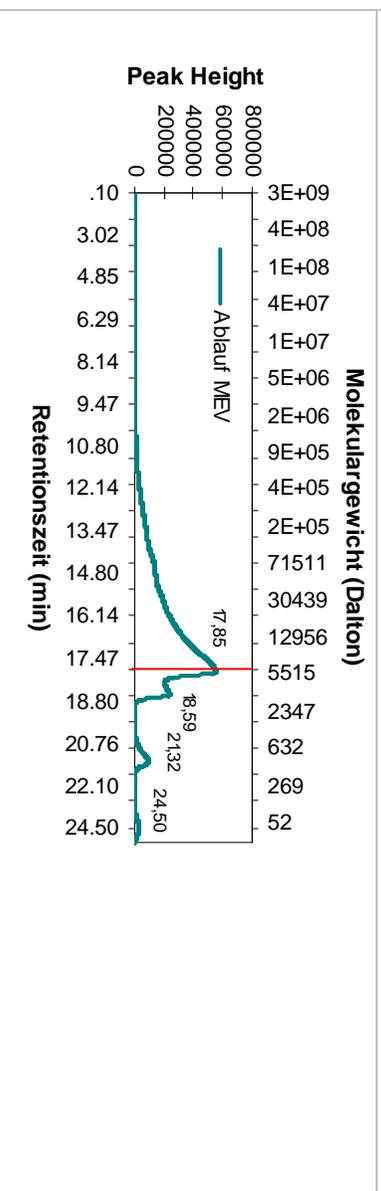
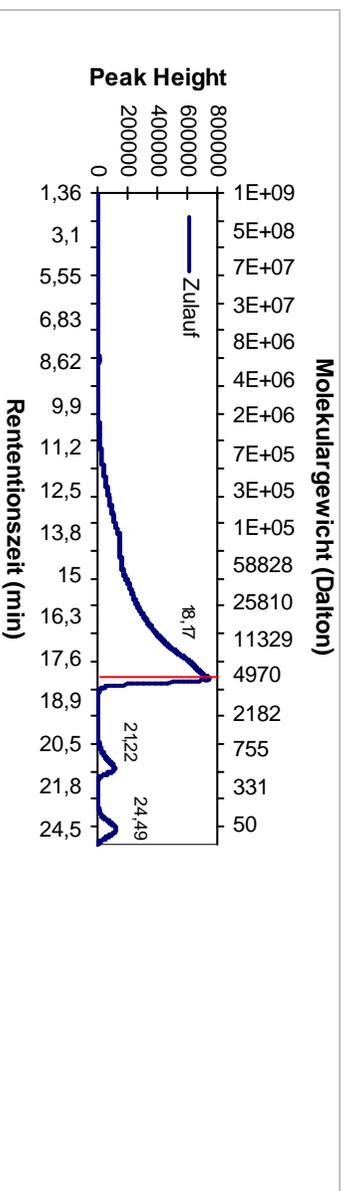


Abbildung 5-67: Molekulargewichtverteilung des Ablaufs der anaerob-aeroben Behandlungsstufe

Bei der Untersuchung des GFC-Verfahrens (in der Abbildung 5-67) zeigte sich, dass nach der anaerob-aeroben Behandlungsstufe die meisten organischen Verbindungen abgebaut werden konnten.

Auffallend ist der Wellenberg bei der Retentionszeit von 24,36 min (Molekulargewicht kleiner als 100) im Ablauf des UASB-Reaktors. Auch hier wurden mit hoher Wahrscheinlichkeit die größeren Moleküle in kleinere Moleküle umgewandelt.

5.3.4.3 Veränderung der Lignin-Konzentration im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen

Um die Lignin-Konzentration im Mittelstufenabwasser zu bestimmen, wurden während der Betriebsphase 8 der halbtechnischen Versuche Wasserproben von den verschiedenen Behandlungsstufen analysiert (Lignin-Standardkurven Bestimmungsverfahren).

Folgende Vorgehensweise wurde gewählt:

- Extraktion des Lignins aus dem Abwasser
- Erstellung einer Lignin-Standardkurve
 - Aufbereitung der Standardlösung des Lignins (extrahiertes Lignin aus Abwasser) mit verschiedenen Lignin-Konzentrationen, Bestimmung des Adsorptionsgrades der Lösung bei einer Wellenlängen von 280 nm;
 - Korrektur des Adsorptionsgrades mit dem Blindwert, Erstellung der Lignin-Standardkurve (Lignin-Konzentration gegen Adsorptionsindex).
- Bestimmung des Adsorptionsgrades der Wasserprobe bei einer Wellenlänge von 280 nm;
- Berechnung der Lignin-Konzentration mit Hilfe der Lignin-Standardkurve.

Der Schwerpunkt des Verfahrens ist die Extraktion des Lignins aus dem Abwasser. Das detaillierte Verfahren zur Lignin-Extraktion ist in folgender Abbildung 5-68 dargestellt:



Abbildung 5-68: Lignin-Extraktionsverfahren (Quelle: Shandong Academy of Environmental Science, Key Laboratory)

Die Lignin-Standardkurve zur Lignin-Konzentrationsbestimmung ist in folgender Abbildung 5-69 aufgetragen:

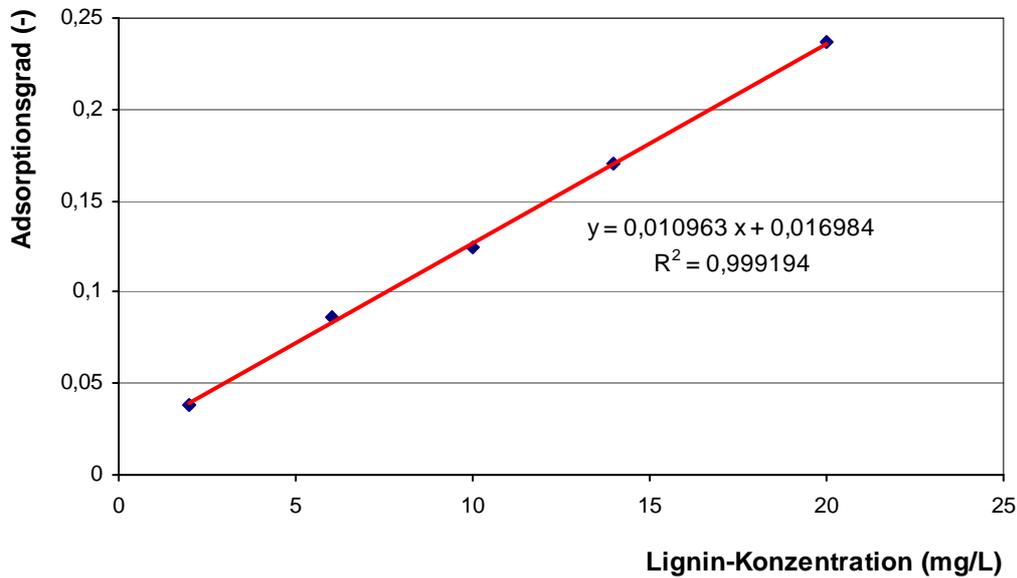


Abbildung 5-69: Lignin-Standardkurve (Quelle: Shandong Academy of Environmental Science, Key Laboratory)

In Abbildung 5-70 ist die Lignin-Konzentration und der Lignin-Wirkungsgrad vor und nach den einzelnen Behandlungsstufen dargestellt.

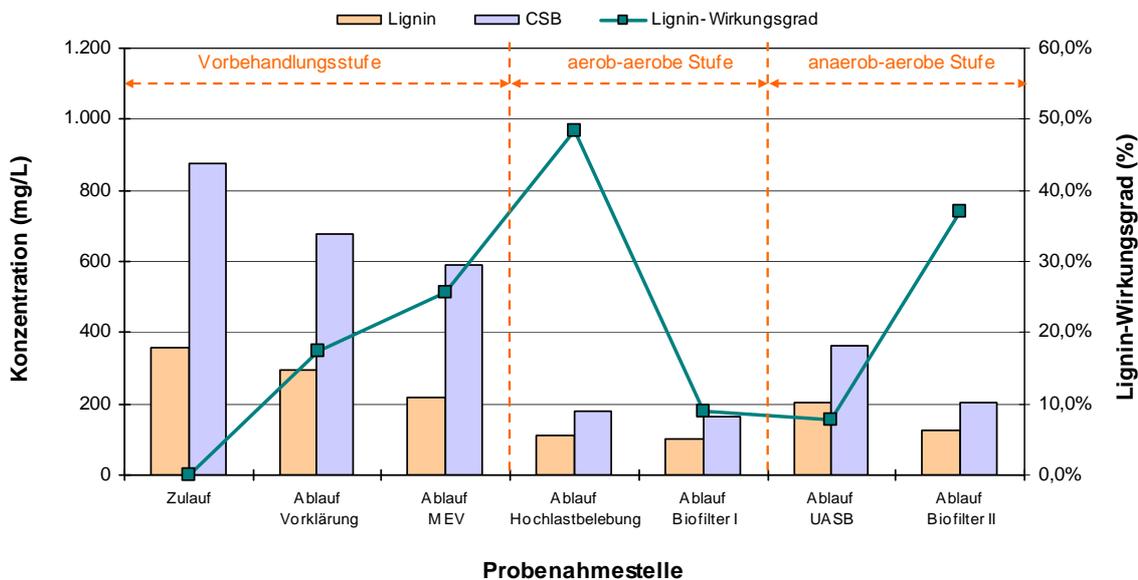


Abbildung 5-70: Lignin- und CSB-Konzentration sowie Lignin-Wirkungsgrad im Ablauf der verschiedenen Behandlungsstufen

Aus Abbildung 5-70 ist erkennbar, dass im Laufe der Behandlung die Lignin-Konzentration reduziert wird. Nach der Vorbehandlungsstufe verringert sich die Lignin-Konzentration von 357 mg/L auf 219 mg/L. Der Lignin-Wirkungsgrad beträgt somit 39 %. Nach der aerob-aeroben Behandlungsstufe konnte die Lignin-Konzentration von 219 mg/L auf 103 mg/L reduziert werden; gleichzeitig ergibt sich ein Lignin-Wirkungsgrad von 53 %. Nach der anaerob-aeroben Behandlungsstufe reduziert sich die Lignin-Konzentration von 219 mg/L auf 127 mg/L, so dass der Lignin-Wirkungsgrad bei 42,0 % liegt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass mit dem Kombinationsverfahren (besonders mit dem MEV und dem UASB-Reaktor) die Lignin-Konzentration des Abwassers reduziert werden kann.

5.3.4.4 Zwischenzusammenfassung III

Folgende Ergebnisse wurden hinsichtlich der Veränderung der Molekulargewichtsverteilung und der Lignin-Konzentration im Abwasser erhalten:

- ❖ Die Untersuchung mit dem GFC-Verfahren zeigte, dass im Zulauf der halbtechnischen Versuchsanlage insgesamt 3 Wellenberge (Retentionszeit = 18,17 min; 21,22 min und 24,49 min) vorliegen. Nun entsprechend ergeben sich Molekulargewichtsverteilungen der organischen Verbindungen von ca. 1.000.000 bis ca. 12.500, von ca. 12.500 bis ca. 4200 und von ca. 650 bis ca. 350. Beim Wellenberg von 24,49 min besitzt das Molekulargewicht der organischen Verbindungen einen Wert von kleiner als 100.
- ❖ Nach der Elektrolyse-Reaktion wurden die großen Moleküle der organischen Verbindungen in kleine Moleküle umgewandelt.
- ❖ Nach der Hochlastbelegung wurden kaum organische Verbindungen mit einem Molekulargewicht kleiner als 100 festgestellt.
- ❖ Nach dem Biofilter I wurden die organischen Verbindungen weiter abgebaut.
- ❖ Mit Hilfe des UASB-Reaktors (anaerob-aerobe Stufe) wurden organische Verbindungen mit einem großen Molekulargewicht in kleinere Moleküle umgewandelt.
- ❖ Nach dem Biofilter II (anaerob-aerobe Stufe) wurden die organischen Verbindungen nicht vollständig abgebaut. Mit einer nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufe können diese Verbindungen möglicherweise noch weiter reduziert werden.
- ❖ Die aerob-aerobe Behandlungsstufe reduziert die Lignin-Konzentration von 357 mg/l im Zulauf der Anlage auf 103 mg/L. Die anaerob-aerobe Stufe erreicht eine Lignin-Konzentration von 127 mg/L als Ablaufwert.

5.4 Gesamtzusammenfassung

- ❖ Wirkungsgrad zwischen aerob-aerob- und anaerob-aerob-Behandlungsstufe
 - Mit dem aerob-aerob Behandlungsverfahren und dem MEV als Vorbehandlungsstufe kann die CSB-Konzentration von ca. 1.000-2.300 mg/L auf durchschnittlich 160 mg/L reduziert werden. Beim anaerob-aerob Behandlungsverfahren und dem MEV als Vorbehandlungsstufe kann die CSB-Konzentration bei gleicher Zulaufkonzentration durchschnittlich auf 210 mg/L abgesenkt werden. Mit beiden Behandlungsverfahren konnten die CSB-Ablaufkonzentrationen von 120 mg/L [**DB 37/336-2003, (regionaler Grenzwert)**] bzw. 90 mg/L [**GB 3544-2008, (staatlicher Grenzwert)**] nicht erreicht werden. Die BSB₅-, TS-, NH₄-N- und PO₄-P-Ablaufkonzentration, sowie die Färbung des Ablaufs konnten alle gesetzlichen Grenzwerte von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken einhalten.
 - Um die CSB-Konzentration des Abwassers weitergehend zu verringern, müssen z.B. ein Advanced Oxidation Process (AOP) oder das Fenton Verfahren nachgeschaltet werden.
- ❖ Betriebsparameter und Wirkungsgrad der einzelnen Behandlungsreaktor
 - Die optimalen Bemessungsparameter des **MEVs** sind: Reaktionszeit = 3 Stunden, pH-Wert im Zulauf = 5 und Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 7,0 mg/L. Es konnte ein CSB-Wirkungsgrad von maximal ca. 70 % (Betriebsphase 2) erreicht werden; das BSB₅/CSB-Verhältnis stieg durchschnittlich von 0,29 auf 0,36 an.
 - Bei der **Hochlastbelegung** sind folgende Bemessungsparameter anzusetzen: hydraulische Aufenthaltszeit = 7 Stunden, Schlammalter = 12 Tage, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 1,50 mg/L. Ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 60 % (Betriebsphase 4) konnte erzielt werden.
 - Beim **UASB-Reaktor** muss als Bemessungsparameter eine hydraulische Aufenthaltszeit von 12 Stunden angesetzt werden. Mit dieser kann ein CSB-Wirkungsgrad von maximal 45 % (Betriebsphase 4) erreicht werden. Das BSB₅/CSB-Verhältnis steigt dann durchschnittlich von 0,36 auf 0,45.
 - Bemessungsparameter der **Biofilter I und II**: Filtergeschwindigkeit = 4 m/h, Luftgeschwindigkeit = 6 m/h, Zirkulationsgrad des Ablaufs = 300 %; optimale Betthöhe = 4 m. Mit diesen Bemessungsparametern konnte beim Biofilter I ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 55 % (Betriebsphase 1) und beim Biofilter II von 65 % (Betriebsphase 1) erreicht werden.
- ❖ Molekulargewichtverteilung und Lignin-Konzentration des Abwassers
 - Die Untersuchung mit dem Gel-Filtration-Chromatographie-Verfahren (GFC-Verfahren) zeigt, dass mit beiden Behandlungskonzepten die meisten organischen Verbindungen umgewandelt und abgebaut werden können. Mit dem MEV und dem UASB-Reaktor kann die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers deutlich verbessert werden.

-
- Beim aerob-aerob Behandlungskonzept mit dem MEV als Vorbehandlungsstufe konnte die Lignin-Konzentration von 357 mg/L auf durchschnittlich 103 mg/L reduziert werden. Mit dem anaerob-aerob Behandlungskonzept und dem MEV als Vorbehandlungsstufe beträgt die durchschnittliche Lignin-Konzentration 127 mg/L.

Da die CSB-Ablaufkonzentration der beiden Behandlungsstufen weder den regionalen Grenzwert von 120 mg/L [DB37/336-2003] noch den staatlichen Grenzwert von 90 mg/L [GB 3544-2008] von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken in China einhalten, werden in Kapitel 6 die Verfahrenskombinationen im Labormaßstab optimiert, um die CSB-Konzentrationen des Abwassers weiter zu verringern.

6 Optimierung der Verfahrenskombinationen im Labormaßstab

6.1 Material und Methoden

Die Laborversuchsanlage besteht aus drei parallelen biologischen Reinigungsstraßen. In Abbildung 6-1 ist die Laborversuchsanlage schematisch dargestellt.

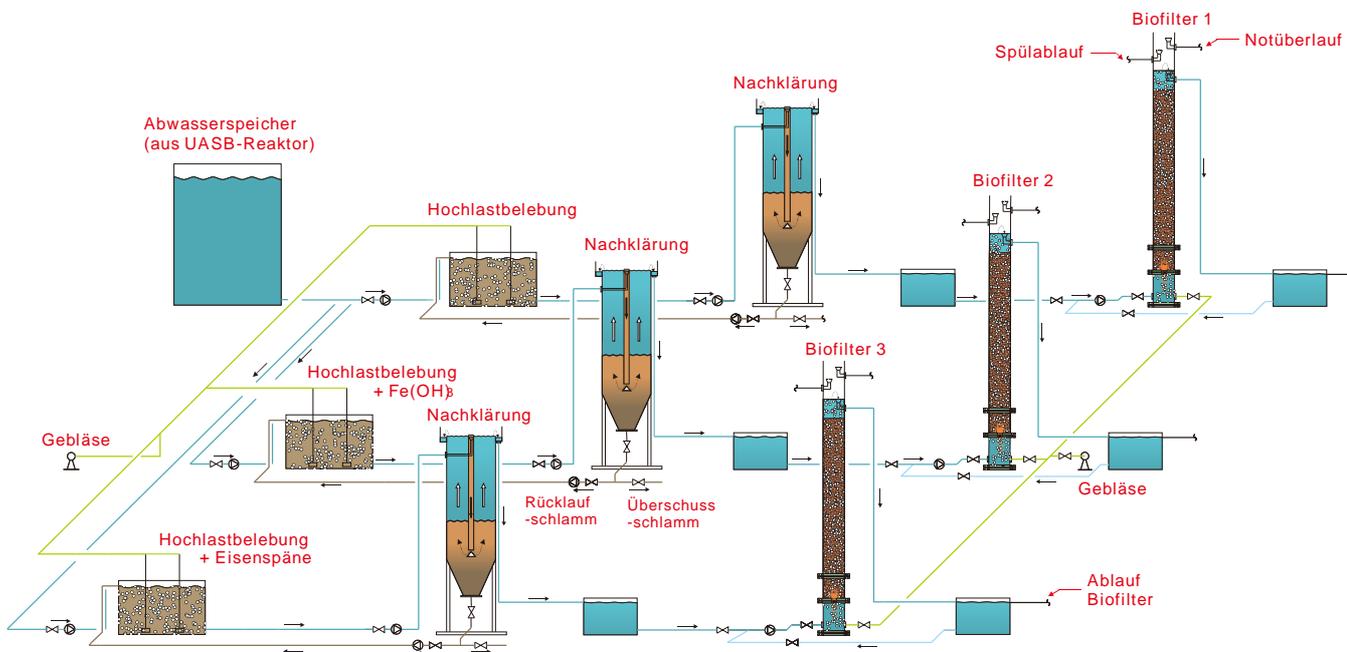


Abbildung 6-1: Laborversuche im halbtechnischen Maßstab

Das aus dem UASB-Reaktor ablaufende Abwasser (Volumenstrom 10,0 L/h) wird in jede Behandlungsstraße gepumpt. Die erste Komponente der ersten Behandlungsstraße ist als Hochlastbelebungsbecken (70 L) ausgeführt. In einem der Hochlastbelebungsbecken werden Eisenspäne (6 L) eingefüllt; im zweiten Hochlastbelebungsbecken werden Fällmittel ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) zudosiert. Zum Vergleich wird eine Hochlastbelegung ohne Zusatzstoffe betrieben. Anschließend wird das Abwasser in einen Biofilter (8 L, Durchmesser: 8,0 cm; Höhe: 1,50 m) weitergeleitet. Die Biofilter werden jeweils mit 2,0 m/h beaufschlagt. Alle Filter sind mit 5 Liter Blähton (aus dem Biofilter der halbtechnischen Versuchsanlage) als Trägermaterial gefüllt. Während der gesamten Aufenthaltszeit im Biofilter wird das Papierabwasser mittels Belüftungsdüsen grobblasig belüftet.

Im Zulauf der Versuchsanlage, im Ablauf der drei Nachklärbecken und im Ablauf der Biofilter wurden Probenabnahmestellen eingerichtet. Während der Versuchsphasen wurden die Proben genommen. Bei den Proben handelt es sich um 2-Stunden-Mischproben, wobei 4 Stichproben in diesen 2 Stunden gezogen wurden, da die Zulaufkonzentration (Ablauf des UASB-Reaktors) zur Versuchsanlage sehr stabil gewesen ist.

Die Versuchsanlagen wurden insgesamt 5 Woche betrieben. Die Betriebsparameter der Laborversuche sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Übersicht über die Betriebsparameter der Laborversuchsanlage

Betriebsparameter	Hochlast- belebung	Hochlast- belebung + Fe(OH) ₃	Hochlast- belebung + Eisenspäne	Biofilter
Gelöst-Sauerstoffkonzentration (mg/L)	2-3	2-3	2-3	-
Schlammalter (d)	12	12	12	-
Aufenthaltszeit (h)	6	6	6	-
Eisen-Gehalt (%)	-	5 %	-	-
Volumen des Trägermaterials (L)	-	-	6	-
Filtergeschwindigkeit (m/h)	-	-	-	2
Luftgeschwindigkeit (m/h)	-	-	-	2

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Einfahrphase

Jedes Hochlastbelebungsbecken wurde mit 50 Liter Belebtschlamm aus dem Hochlastbelebungsbecken der halbtechnischen Versuchsanlage gefüllt. Die TS-Konzentration im Belebungsbecken beträgt ca. 4,5 g/L. Während der Einfahrphase werden die Parameter TS-Konzentration, Vergleichsschlammvolumen ($V_{SV_{BB}}$) sowie Schlammvolumenindex (ISV) bestimmt. Nach der Einfahrphase wurde mit dem Regelbetrieb begonnen.

6.2.2 Versuchsergebnisse im Regelbetrieb

Nach der zehntägigen Einfahrphase hat sich die CSB-Konzentration im Ablauf des Belebungsbeckens und der Biofilter stabilisiert. Im Gegensatz zur CSB- und TS-Konzentration wird die BSB_5 -Konzentration des Ablaufs nur ca. alle drei Tage gemessen. In den nachfolgenden Abbildungen 6-2, 6-3 und 6-4 sind die CSB-, BSB_5 - und TS-Konzentration des Ablaufs an den verschiedenen Probenahmestellen dargestellt.

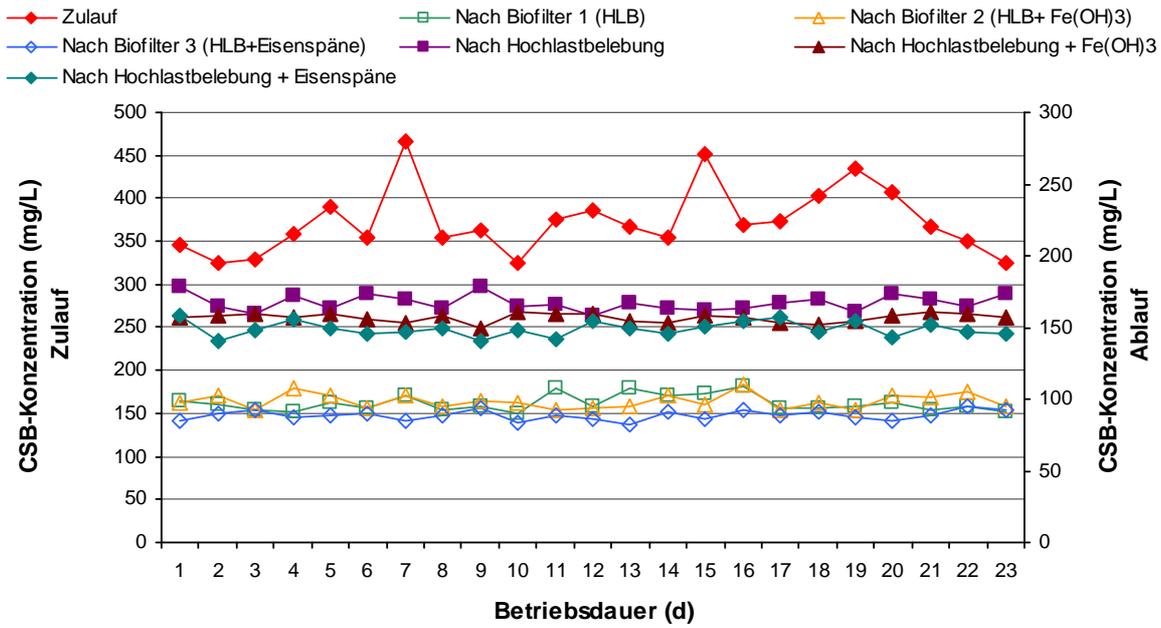


Abbildung 6-2: Veränderungen der CSB-Konzentrationen

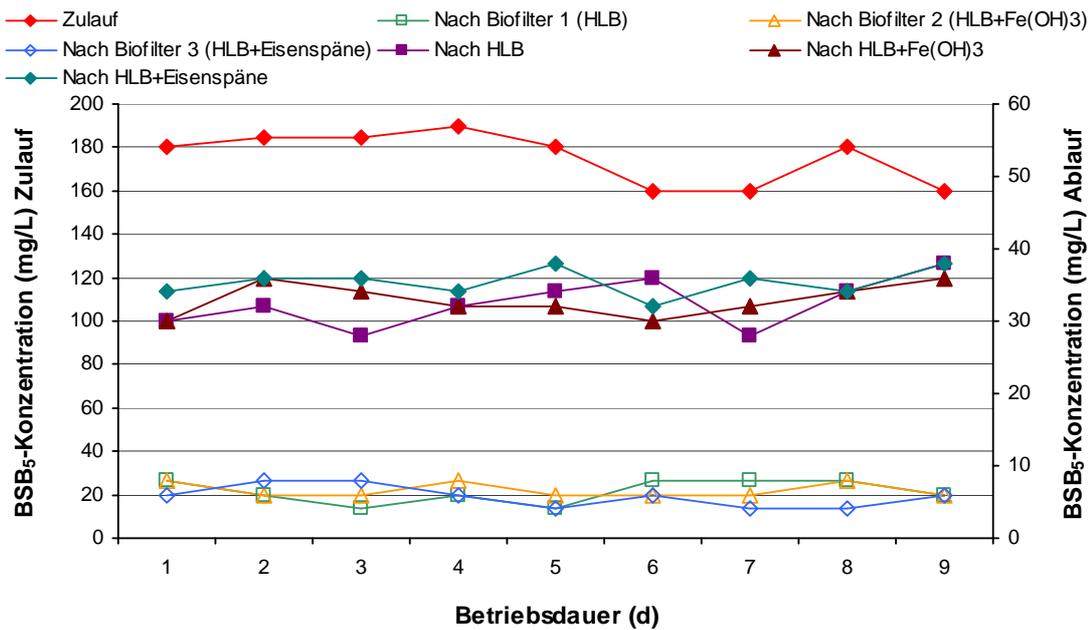


Abbildung 6-3: Veränderungen der BSB₅-Konzentrationen

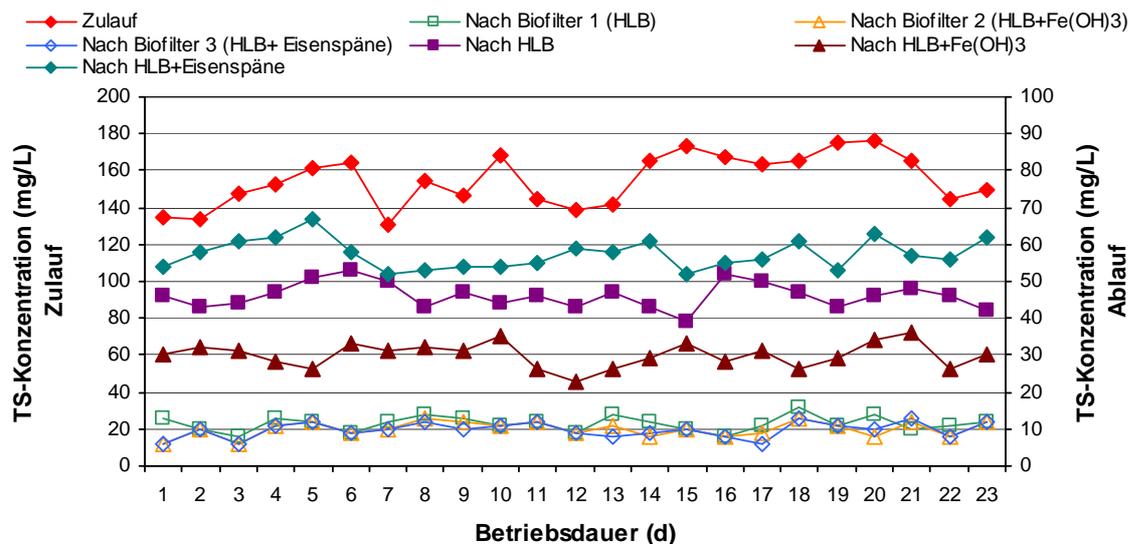


Abbildung 6-4: Veränderungen der TS-Konzentrationen

Aus der Abbildung 6-2 ist erkennbar, dass die CSB-Zulaufkonzentration ca. 300-450 mg/L beträgt. Nach der Behandlung in der Hochlastbelebung, der Hochlastbelebung mit FeCl_3 und der Hochlastbelebung mit Eisenspänen betragen die CSB-Ablaufkonzentrationen ca. 170 mg/L, 160 mg/L bzw. 150 mg/L. Ein großer Unterschied zwischen den drei Behandlungskonzepten lässt sich auch nach der Behandlung mit dem Biofilter nicht feststellen; hier betragen die Konzentrationen ca. 90-110 mg/L, 90-100 mg/L bzw. 80-90 mg/L.

Aus der Abbildung 6-3 ist erkennbar, dass die BSB_5 -Zulaufkonzentration ca. 160-190 mg/L beträgt. Nach der Behandlung in der Hochlastbelebung, der Hochlastbelebung mit FeCl_3 und der Hochlastbelebung mit Eisenspänen betragen die BSB_5 -Ablaufkonzentrationen ca. 30 mg/L, 30 mg/L bzw. 35 mg/L. Ein großer Unterschied zwischen den drei Behandlungskonzepten lässt sich auch nach der Behandlung mit dem Biofilter nicht feststellen; hier betragen die Konzentrationen jeweils ca. 5-10 mg/L.

Aus der Abbildung 6-4 ist erkennbar, dass die TS-Zulaufkonzentration ca. 130-180 mg/L beträgt. Nach der Behandlung in der Hochlastbelebung, der Hochlastbelebung mit FeCl_3 und der Hochlastbelebung mit Eisenspänen betragen die TS-Ablaufkonzentrationen ca. 50 mg/L, 30 mg/L bzw. 60 mg/L. Ein großer Unterschied zwischen den drei Behandlungskonzepten lässt sich auch nach der Behandlung mit dem Biofilter nicht feststellen; hier betragen die Konzentrationen jeweils ca. 10 mg/L.

In Abbildung 6-5 ist für die verschiedenen Versuchsstraßen das BSB_5/CSB -Verhältnis im Zu- und Ablauf als Box-Plot aufgetragen.

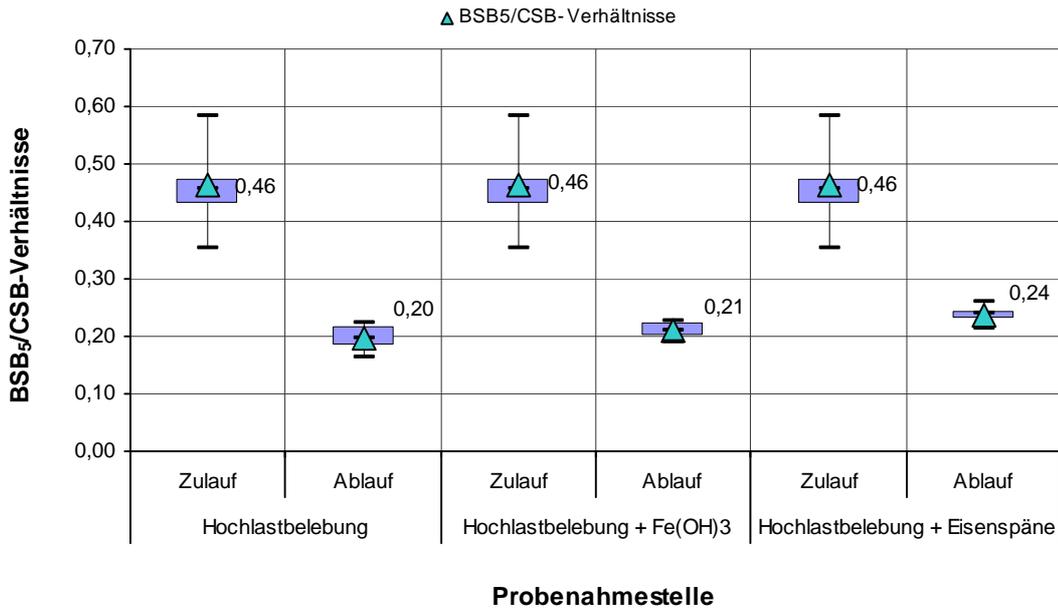


Abbildung 6-5: Veränderung der BSB₅/CSB-Verhältnisse

Abbildung 6-5 zeigt, dass alle drei Behandlungsverfahren in der Lage sind das BSB₅/CSB-Verhältnis von 0,46 auf etwa 0,20 zu reduzieren.

6.2.3 Leistungsvergleich der drei Belegungsverfahrenvarianten

In Abbildung 6-6 sind die CSB-Zu- und -Ablaufkonzentrationen, sowie der CSB-Wirkungsgrad dargestellt.

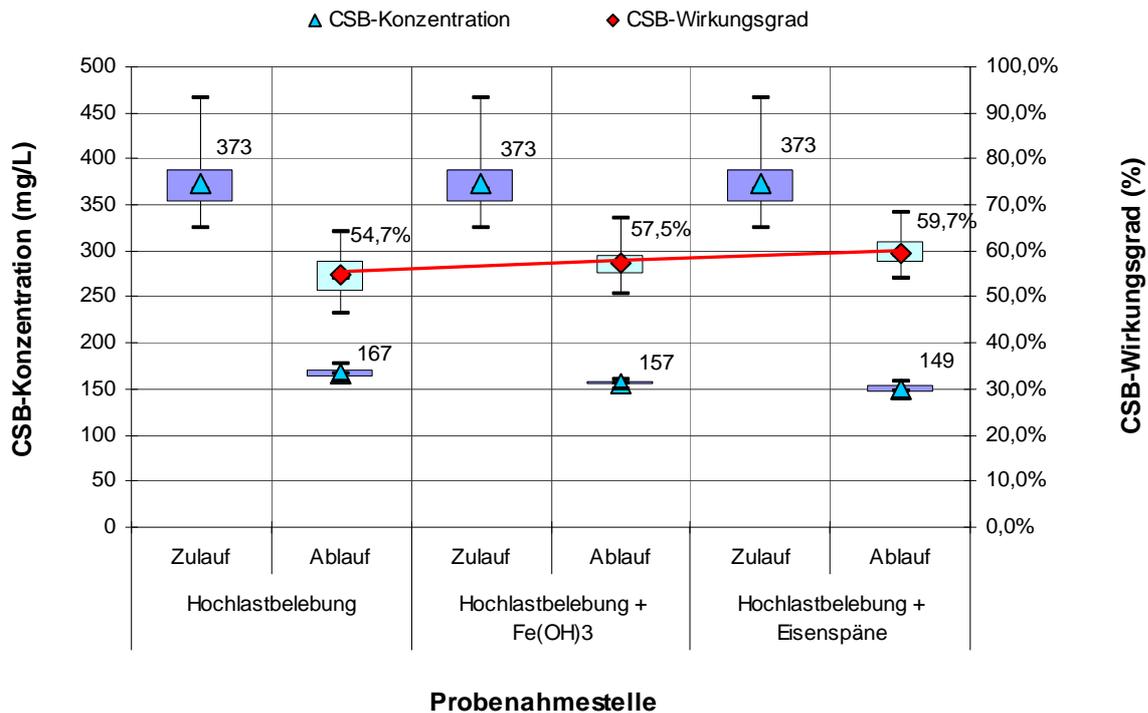


Abbildung 6-6: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades der verschiedenen Belebungsverfahrenvarianten

Es ist aus Abbildung 6-6 zu erkennen, dass die CSB-Ablaufkonzentration nach der Behandlung in der üblichen Hochlastbelegung, in der Hochlastbelegung mit FeCl_3 und in der Anlage mit Eisenspänen nahezu gleich sind (167 mg/L bis 149 mg/L). Dementsprechend ergeben sich auch ähnliche CSB-Wirkungsgrade, welche zwischen 55 % bis 60 % liegen.

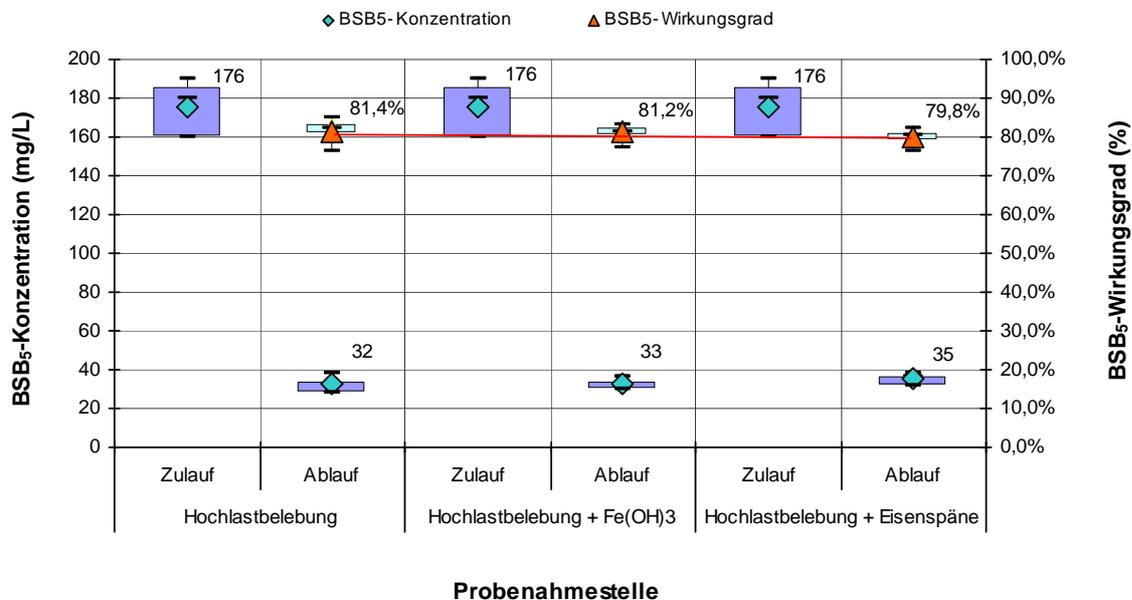


Abbildung 6-7: Veränderung der BSB₅-Konzentration und des BSB₅-Wirkungsgrades der verschiedenen Belebungsverfahrenvarianten

Abbildung 6-7 zeigt, dass mit allen drei Belebungsverfahrenvarianten niedrige BSB₅-Ablaufkonzentrationen (um 30 mg/L) mit BSB₅-Wirkungsgraden von etwa 80 % erreichbar sind.

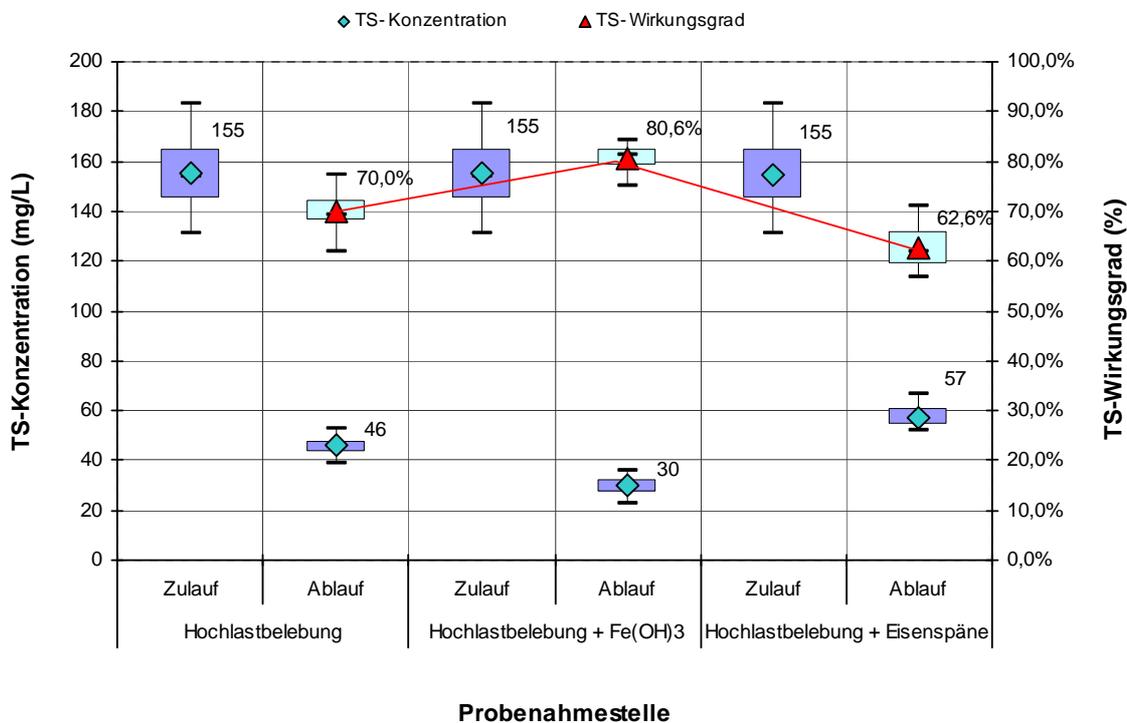


Abbildung 6-8: Veränderung der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades der verschiedenen Belebungsverfahrenvarianten

Die in Abbildung 6-8 dargestellten TS-Konzentrationen und die TS-Wirkungsgrade für die einzelnen Belebungsverfahrenvarianten zeigen Ablaufkonzentrationen von 30 bis 57 mg/L auf und sind als gleichwertig zu bewerten. Dies gilt auch für die TS-Wirkungsgrade; die sich zwischen 60-80 % bewegen.

6.2.4 Leistungsvergleich der nachgeschalteten Biofilter

Die folgenden Abbildungen 6-9, 6-10 und 6-11 zeigen die Veränderungen der CSB-, BSB₅- und TS-Wirkungsgrade auf, wenn Biofilter nachgeschaltet werden.

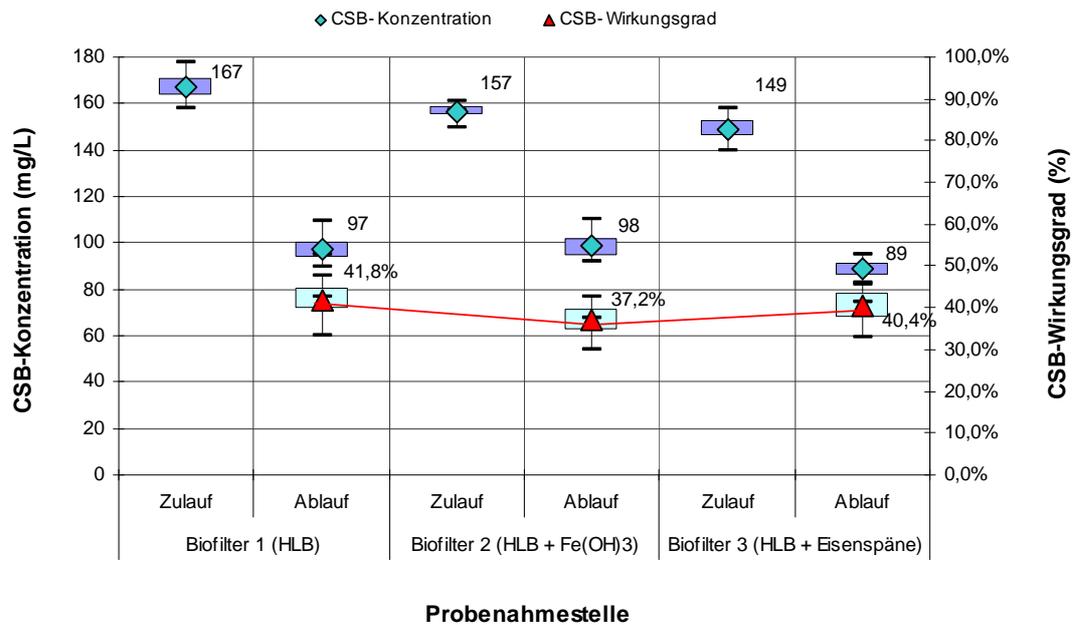


Abbildung 6-9: Veränderung der CSB-Konzentration und des CSB-Wirkungsgrades bei nachgeschalteten Biofiltern

Es ist in Abbildung 6-9 deutlich erkennbar, dass nach den Biofiltern die CSB-Ablaufkonzentrationen ca. 100 mg/L betragen. Unterschiede in den CSB-Ablaufkonzentrationen sind somit nicht nachzuweisen.

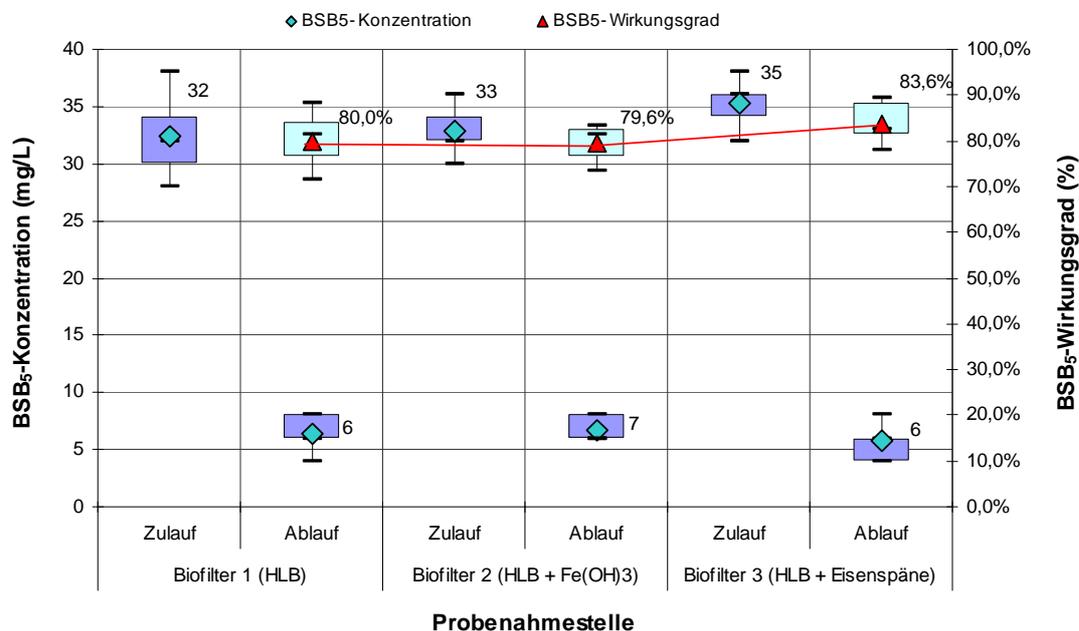


Abbildung 6-10: Veränderung der BSB₅-Konzentration und des BSB₅-Wirkungsgrades bei nachgeschalteten Biofiltern

Dies ist auch aus Abbildung 6-10 zu erkennen, in der die BSB₅-Ablaufkonzentrationen und der BSB₅-Wirkungsgrad aufgetragen sind. Alle nachgeschalteten Filter zeigen gleiche Ablaufkonzentrationen, welche bei ca. 6 mg/L liegen.

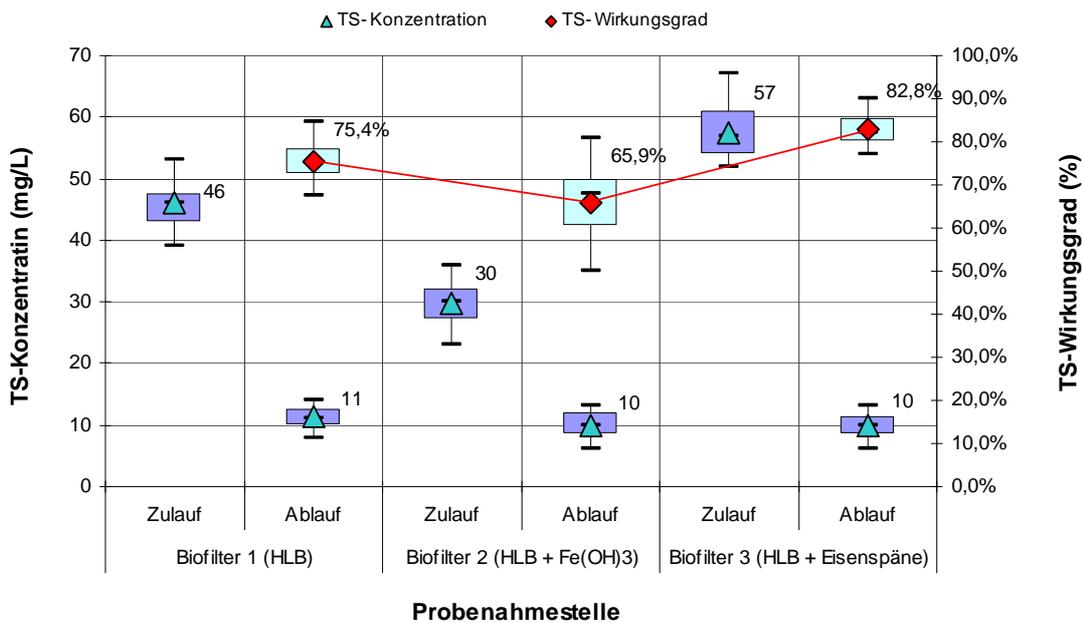


Abbildung 6-11: Veränderung der TS-Konzentration und des TS-Wirkungsgrades bei nachgeschalteten Biofiltern

Die gleichen Aussagen können auch hinsichtlich der TS-Ablaufkonzentrationen der nachgeschalteten Biofilter getroffen werden (s. Abb. 6-11). Die TS-Ablaufkonzentrationen liegen bei 10 mg/L.

6.3 Zusammenfassung

Die durchgeführten Laborversuche zeigen, dass das Papierabwasser nach dem UASB-Reaktor durch die Nachschaltung unterschiedlicher Verfahrensvarianten des Belebungsverfahrens und von Biofiltern soweit gereinigt werden können, dass die Grenzwerte der Shandong-Provinz [DB37/336-2003] erreicht werden können. Die Grenzwerte nach [GB3544-2008] sind jedoch nicht zu erreichen. Aufgrund der nur sehr geringen Unterschiede bei den Ablaufkonzentrationen mit den verschiedenen Verfahrensvarianten des Belebungsverfahrens ist zu empfehlen das konventionelle Verfahren (Belebungs- und Nachklärbecken) ohne Dosierung von Eisenspänen und Eisen-III-Chlorid einzusetzen.

7 Bemessung der gewählten Verfahrenskombination

7.1 Einleitung

Im Jahr 2008 wurde von der Zentralregierung in Peking eine neue, strengere Richtlinie [GB3544-2008] für die Einleitgrenzwerte von Abwässern aus der Papierproduktion mit Strohzellstoff erlassen. Ab 2010 muss direkt in die Vorflut eingeleitetes Abwasser einen Grenzwert von 90 mg/L CSB unterschreiten. Die vorhandenen Abwasserbehandlungsanlagen in den Papierfabriken der Stadt Qufu können die angeführten verschärften Regelungen nicht einhalten. Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, die vorhandenen Kläranlagen auf den neuesten Stand mit den oben aufgeführten Behandlungsverfahren nachzurüsten oder entsprechend neue Kläranlagen zu bauen. Zugleich kann dadurch der Frischwasserverbrauch während der Produktionsprozesse durch Wasserwiederverwendung reduziert werden.

7.2 Bemessung der Kläranlage

7.2.1 Randbedingungen der Bemessung

7.2.1.1 Abwasserzufluss

Die Ergebnisse der Wasser und Stoffflussbilanz im Kapitel 3 zeigen, dass in der Qufu Papierfabrik die tägliche Mittelstufenabwassermenge Q_M (inklusive 612 m³ Weißwasser) insgesamt 10.599 m³ beträgt. In Anbetracht der Schwankung der Abwassermenge wird die Kläranlage in der Papierfabrik auf einen Abwasserzufluss von 12.000 m³/d ($Q_{\max} = 500$ m³/h) dimensioniert.

7.2.1.2 Schmutzkonzentration und -frachten / Ausbaugröße

Grundlage für die Bemessungsschmutzfrachten sowie die maßgebenden Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage sind die gemäß Kap. 5 und 6 ermittelten Betriebs- und Versuchsdaten einschließlich der in Kap. 3 ermittelten Untersuchungsdaten.

❖ Zulaufkonzentration und -frachten

Die Schmutzkonzentrationen des Papierabwassers aus den Produktionsprozessen sind aufgrund veralteter Fertigungstechniken sehr unterschiedlich. Infolge der Weiterentwicklung der Fertigungstechniken bei der Produktion werden sich die Schmutzkonzentrationen des Abwassers kontinuierlich reduzieren. Im Zulauf der Kläranlage sind für die Bemessung folgende Konzentrationen anzunehmen:

CSB-Konzentration= 2.500 mg/L;

BSB₅-Konzentration = 450 mg/L;

TS-Gehalt = 750 mg/L;

NH₄-N-Konzentration = 30 mg/L.

❖ Ablaufkonzentration und –frachten / Ausbaugröße

Aufgrund der Richtlinie für die Einleitungsgrenzwerte [GB3544-2008] von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion müssen die vorhandenen Kläranlagen bei der Zellstoffherstellung die geforderten CSB-, BSB₅- und TS-Ablaufkonzentrationen von 90, 20 und 50 mg/L einhalten. Für die Bemessung werden deshalb folgende Werte angesetzt:

CSB-Konzentration \leq 85 mg/L;

BSB₅-Konzentration \leq 15 mg/L;

TS-Konzentration \leq 45 mg/L;

NH₄-N-Konzentration \leq 5 mg/L.

In Tabelle 7-1 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die erforderlichen Wirkungsgrade zusammengefasst.

Tabelle 7-1: Zu- und Ablaufwerte der geplanten Kläranlage

Parameter	Zulauf (mg/L)	Ablauf (mg/L)	Wirkungs-grad (%)
CSB-Konzentration	2.500	\leq 85	\geq 97
BSB ₅ -Konzentration	450	\leq 15	\geq 97
TS-Konzentration	750	\leq 45	\geq 94
NH ₄ -N-Konzentration	30	\leq 5	\geq 83
TP-Konzentration	4	\leq 0,5	\geq 88

7.2.2 Verfahrenstechnisches Konzept und Bemessung

Aus den oben angeführten halbtechnischen Versuchsergebnissen geht hervor, dass sich die hauptsächlichsten Behandlungskomponenten der Kläranlage aus Grobrechen, Zulaufpumpwerk, Feinsieb, Vorklärung, Mikro-Elektrolyse-Reaktor, Zwischenklärung, UASB-Reaktor, Belebungsbecken, Schlammumpwerk, Nachklärung, Biofilter, Spülwasserspeicher, Schlammwässerungswerk, Dosiereinrichtung usw. zusammensetzen.

Das verfahrenstechnische Konzept der Kläranlage ist im nachfolgenden Verfahrensfliessbild (Abbildung 7-1) der Kläranlage und mit den wesentlichen Bemessungsergebnissen dargestellt.

Im Folgenden wird der Verfahrensablauf durch die wesentlichen Anlagenteile entlang des Hauptstroms aufgezeigt:

Das Abwasser aus dem Zulauf zur Kläranlage durchfließt zunächst die Rechenanlage (Grobrechen und Feinsieb) und die Vorklärung zum Entfernen der gröberen Störstoffe und des Chemikalienschlammes. Danach wird es in die MEV-Becken geleitet. In den MEV-Becken wird das Abwasser mittels Mikroelektrolyse-Reaktion behandelt, um die biologische Abbaubarkeit des Abwassers zu verbessern.

Nach der MEV-Behandlungsstufe wird das Abwasser in den UASB-Reaktor weitergeleitet, um die biologische Abbaubarkeit des Abwassers zu verbessern und die im Abwasser enthaltene biologische Energie als Biogas zu nutzen. Anschließend wird das Abwasser in die Belebungsbecken geleitet.

In den Belebungsbecken wird das Abwasser intensiv mit dem Rücklaufschlamm aus der Nachklärung vermischt. Hier erfolgt die eigentliche biologische Abwasserbehandlung durch den Abbau der organischen Schmutzstoffe (BSB₅, CSB). Als Belüftungssystem wird eine feinblasige Druckluftbelüftung vorgeschlagen.

Das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch gelangt anschließend in die Nachklärung. Durch Sedimentation werden gereinigtes Abwasser und Belebtschlamm voneinander getrennt. Der Rücklaufschlamm wird in das Belebungsbecken zurückgefördert. Überschüssiger Belebtschlamm wird als Überschussschlamm abgezogen und in einen Schlammvorlagebehälter gefördert. Dort wird der Überschussschlamm statisch eingedickt und gespeichert, bis er in eingedickter Form abgezogen und maschinell entwässert wird. Die Abgabe zur Entsorgung erfolgt nach Zwischenspeicherung in einem Schlammstilo. Zur weiteren Schlammbehandlung wird der entwässerte Schlamm auf eine Deponie gebracht. Alternativ kann der Schlamm vor der Entwässerung einer Faulung zugeführt werden. Die Schlammfaulung ist z.Z. kein staatlich vorgeschriebenes Verfahren.

Um die Richtlinie für die Einleitungsgrenzwerte [GB3544-2008] von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion einzuhalten, muss das Abwasser nach der Nachklärung zusätzlich mit einem nachgeschalteten Biofilter behandelt werden. Das gereinigte Abwasser fließt dann über eine Mengemess- und Probenahmestelle in den Fluss Si Shui.

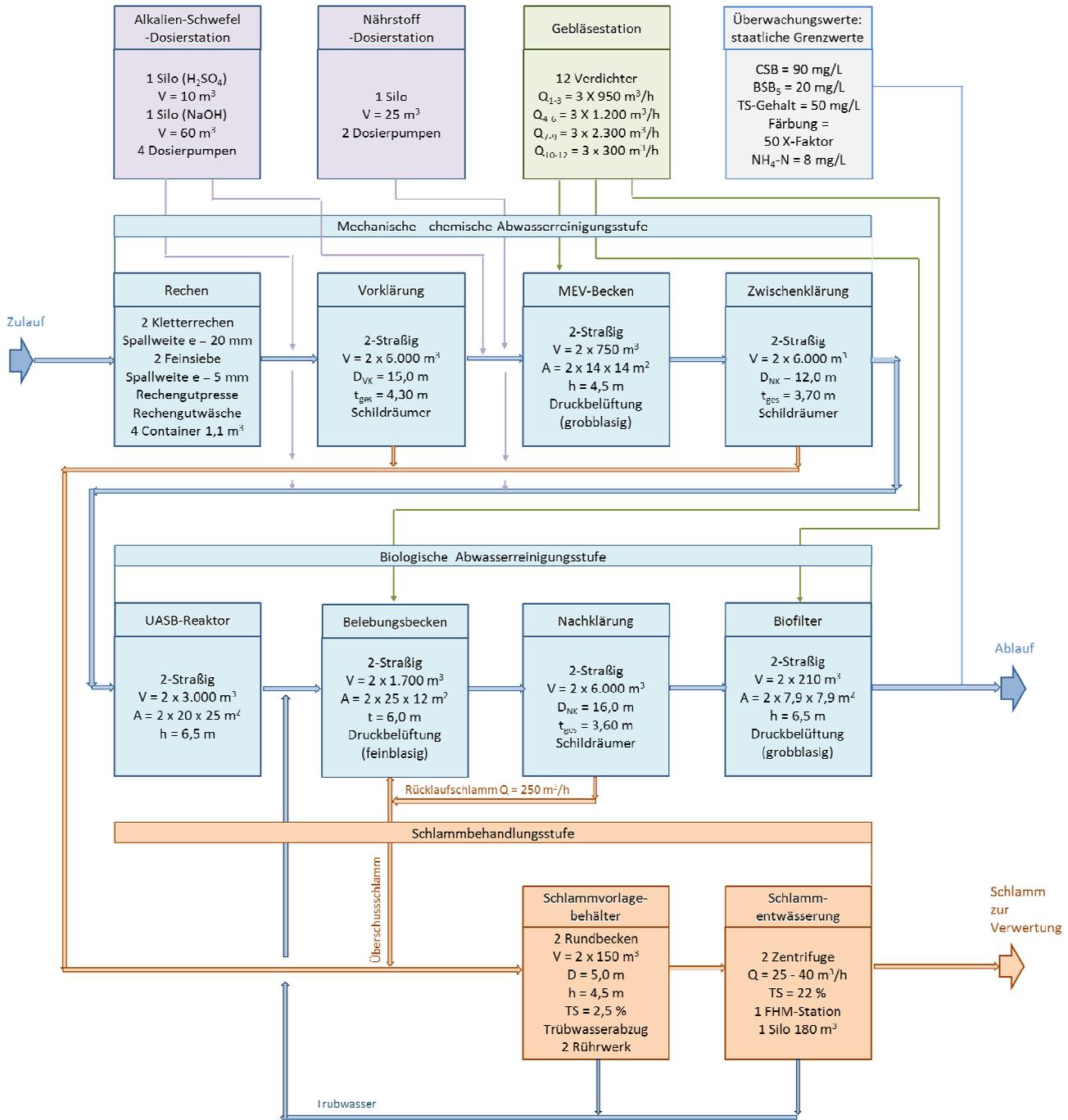


Abbildung 7-1: Verfahrensfließbild der Kläranlage

7.2.2.1 Rechenanlage und Zulaufpumpwerk

Die Rechenanlage wird mit dem Zulaufpumpwerk zusammen geplant und gebaut.

❖ Rechenanlage (Kletterrechen)

- Funktion:

Die anfallenden Grob- und Faserstoffe wie Holz, Stroh und Plastikteile werden durch den Grobrechen weitestgehend aus dem Abwasser entfernt.

- Bemessungsparameter:

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 0,075 \text{ m}^3/\text{s}$

Fließgeschwindigkeit: $v_{\max} = < 1,0 \text{ m/s}$

Spaltweite: $e = 20 \text{ mm}$

Wasserspiegeldifferenz: $\Delta H = 0,3 \text{ m}$

Einbauwinkel: $\alpha = 75^\circ$.

- wesentliche Aufgaben:

Es werden zwei Kletterrechen mit jeweils eigenem Kanal (Kanalbreite vor dem Rost $B = 0,80 \text{ m}$) und 20 mm Stabweite eingesetzt; die Motorleistung jedes Kletterrechens beträgt $5,0 \text{ kW}$.

- Betriebsart:

Die Entnahme des Rechenguts kann manuell oder maschinell (diskontinuierlich durch Wasserspiegeldifferenz vor/nach Rechen) ausgelöst werden.

❖ Zulaufpumpwerk

- Funktion:

Die anfallenden Abwässer werden durch das Zulaufpumpwerk auf Geländeneiveau gehoben.

- Bemessungsparameter:

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 0,15 \text{ m}^3/\text{s}$ (gesamt)

Pumpförderhöhe: $H = 12 \text{ m}$

- wesentlich Aufgaben:

Im Pumpwerk werden drei Tauchmotorpumpen mit einer Leistung von je $250 \text{ m}^3/\text{h}$ (Förderhöhe = 11 m) eingebaut. Eine Pumpe dient als Reserve. Die Motorleistung jeder Tauchmotorpumpe beträgt 15 kW .

- Betriebsart:

Die Pumpen werden maschinell (diskontinuierlich durch Wasserspiegeldifferenz im Pumpensumpf) ein- und ausgeschaltet.

Größenordnung des Pumpwerks: 7,0 m x 4,0 m, H = 5 m.

7.2.2.2 Siebanlage (Siebtrommel) und Vorklärung

Die Siebanlage wird mit der Vorklärung zusammen geplant und gebaut. Beide Behandlungskomponenten werden mit einer Kapazität von 500 m³ Abwasser/h bemessen.

❖ Siebanlage (Siebtrommel)

- Funktion:

Die anfallenden kleinen Kunststoffteile und Fasern werden mit der Siebanlage weitestgehend aus dem Abwasser entfernt.

- Bemessungsparameter:

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 0,075 \text{ m}^3/\text{s}$

Fließgeschwindigkeit: $v_{\max} = < 0,5 \text{ m/s}$

Spaltweite: $e = 5 \text{ mm}$

Wasserspiegeldifferenz: $\Delta H = 0,4 \text{ m}$

- wesentliche Aufgaben:

Es werden zwei Siebanlage mit jeweils eigenem Kanal (Kanalbreite vor dem Sieb $B = 1,0 \text{ m}$) eingesetzt. Die Motorleistung jeder Siebtrommel beträgt 1,5 kW. Das Siebgut wird anschließend gewaschen und über ein Förderband in eine Spiralpresse transportiert und dort entwässert. Über die Presse gelangt das Siebgut in einen Entsorgungcontainer. Vor und nach jeder Siebanlage werden manuelle Absperrklappen eingesetzt, um die Siebanlage reparieren zu können.

- Betriebsart:

Die Entnahme des Siebguts kann manuell oder maschinell (diskontinuierlich durch Wasserspiegeldifferenz vor/nach der Siebanlage) erfolgen.

❖ Vorklärung

- Funktion:

Die Fließgeschwindigkeit des Abwassers wird im Vorklärbecken stark vermindert, so dass sich die ungelösten Inhaltsstoffe wie z.B. Chemikalienschlämme aus Produktionsprozessen und Feinsand absetzen und entfernt werden können. Es werden zwei Vorklärbecken mit einer Kapazität von je 500 m³ eingesetzt.

- Bemessungsparameter:

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 0,075 \text{ m}^3/\text{s}$

Flächenbeschickung: $q_A = 1,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

hydraulische Aufenthaltszeit $t_R = 2,0$ Stunden

- wesentliche Aufgaben:

Die beiden Vorklärbecken werden als horizontal durchströmte Rundbecken erstellt. Das Abwasser wird durch eine zentrale Leitung den Becken zugeführt. Das gereinigte und vom Chemikalienschlamm getrennte Wasser fließt über die Ablaufrinne aus dem Becken. Der Durchmesser eines Vorklärbeckens beträgt 15 m; die entsprechende Randwassertiefe beträgt 4,3 m. Im Becken wird ein kontinuierlich betriebener Schildräumer eingesetzt. Die Primärschlammproduktion beträgt $Q_{Pr} = 140 \text{ m}^3/\text{d}$. Zwei Schlammumpen werden mit einer Leistung von je $10 \text{ m}^3/\text{h}$ (Förderhöhe = 15 m) zur Schlammindickung eingebaut. Eine Pumpe dient als Reserve. Die Motorleistung jeder Tauchmotorpumpe beträgt 1,5 kW.

7.2.2.3 Vorbehandlungsstufe: Mikro-Elektrolyse Verfahren

❖ Mikro-Elektrolyse Reaktor

- Funktion:

Um die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers aus der Zellstoffherstellung und der Papierproduktion zu verbessern, wird das MEV als Vorbehandlungsstufe der Kläranlage eingeführt.

- Bemessungsparameter:

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 500 \text{ m}^3/\text{h}$

hydraulische Aufenthaltszeit (Reaktionszeit): $HRT = 3,0$ Stunden

$\text{Volumen}_{\text{Trägermaterial (Eisenspäne)}}/\text{Volumen}_{\text{Wasser}} = 40 \%$

spez. Lufteintrag: $1,25 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$

- wesentliche Aufgaben:

Die MEV-Reaktoren werden als aufwärts durchströmte Reaktionsbecken erstellt. Das Volumen des Reaktionsbeckens beträgt 1.500 m^3 , die entsprechende Grundfläche beläuft sich auf $14 \text{ m} \times 14 \text{ m}$; die Becken sind 4,5 m tief. Die Belüftung erfolgt über in den Stützboden eingelassene Belüftungsdüsen. Der Lufteintrag wird in der Gebläsestation erzeugt. Zwei Gebläse werden mit einer Kapazität von je $950 \text{ m}^3/\text{h}$ betrieben. Die Motorleistung der beiden Gebläse beträgt je Gerät 45 kW. Zusätzlich wird ein Gebläse als Reserve aufgestellt. Zur Reduzierung der Geräuschemissionen werden Schallhauben vorgesehen.

- Betriebsart:

Der Luftvolumenstrom der Gebläse wird mit Frequenzumrichtern nach der vorgegebenen Sauerstoffkonzentration im Reaktor eingestellt.

❖ Zwischenklärung

- Funktion:

Die Fließgeschwindigkeit des Abwassers wird in der Zwischenklärung stark vermindert, so dass sich (nach einer pH-Wert-Regelung mit Fällmitteln) die ungelösten Inhaltsstoffe absetzen. Es werden zwei Zwischenklärbecken mit einer Kapazität von je 250 m³ eingesetzt.

- Bemessungsparameter:

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 0,075 \text{ m}^3/\text{s}$

Flächenbeschickung: $q_A = 2,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

hydraulische Aufenthaltszeit $t_R = 1,0$ Stunden

- wesentliche Aufgaben:

Die beiden runden Zwischenklärbecken werden horizontal durchströmt. Das Abwasser wird durch eine gemeinsame Leitung den Becken zugeleitet und über eine Ablaufrinne aus dem Becken abgeleitet. Der Durchmesser des Zwischenklärbeckens beträgt 12 m; die entsprechende Randwassertiefe 3,7 m. In dem Becken wird ein kontinuierlich betriebener Schildräumer eingesetzt. Die Schlammproduktion der Zwischenklärung beträgt $Q_{zk} = 50 \text{ m}^3/\text{d}$. Zwei Schlammumpen fördern den Schlamm mit einer Leistung von je 10 m³/h (Förderhöhe = 15 m) zur Schlammeindickung. Zusätzlich wird eine Pumpe als Reserve aufgestellt. Die Motorleistung jeder Tauchmotorpumpe beträgt 1,5 kW.

7.2.2.4 UASB-Reaktor

- Funktion:

Um die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers aus der Zellstoffherstellung und der Papierproduktion weitergehend zu verbessern, wird ein UASB-Reaktor als anaerobe Behandlungsstufe nachgeschaltet. Mit diesem können die schwer biologisch abbaubaren organischen Verbindungen des Papierabwassers in biologisch abbaubare Verbindungen umgewandelt werden.

- Bemessungsparameter:

Anzahl des UASB-Reaktionsbeckens: 2

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 250 \text{ m}^3/\text{h}$

hydraulische Aufenthaltszeit HRT = 12 Stunden

Wassertemperatur im Reaktor: 35 °C

Biogasproduktion: ca. 450 m³ Biogas/d

- wesentliche Aufgaben:

Das Volumen des UASB-Reaktors beträgt insgesamt 6.000 m³. Es werden zwei Reaktionsbecken mit einem Volumen von je 3.000 m³ eingesetzt. Die entsprechende Grundfläche beträgt je Becken 20 m x 25 m und die Höhe 6,5 m.

7.2.2.5 Hochlastbelebung

- Funktion:

In den Belebungsbecken erfolgt die biologische Reinigung des Abwassers durch Mikroorganismen. Die meisten biologisch abbaubaren organischen Verbindungen werden in den Belebungsbecken bei einer ausreichenden Sauerstoffkonzentration abgebaut.

- Bemessungsparameter:

Anzahl des Belebungsbecken: 2

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 250 \text{ m}^3/\text{h}$

Schlammalter $t_{\text{TS}} = 12 \text{ Tage}$

Schlamm Trockensubstanz im Belebungsbecken $\text{TS}_{\text{BB}} = 5 \text{ kg}/\text{m}^3$

Wassertemperatur: 12 °C

Überschussschlammproduktion: 1.420 kg/d

Sauerstoffverbrauch: ca. 105 kg O₂/h

- wesentliche Aufgaben:

Die beiden Belebungsbecken weisen ein Volumen von je ca. 1.700 m³ auf. Die entsprechende Grundfläche beträgt je Becken 25 m x 12 m und die Höhe 6 m. Die Belüftung erfolgt über am Boden installierte feinblasige Membranbelüftungselemente. In einer Gebläsestation werden drei Gebläse mit einer Kapazität von je 1.200 m³/h eingesetzt. Die Motorleistung der drei Gebläse beträgt je 50 kW. Zwei Gebläse sind in Betrieb; ein Gebläse dient als Reserve. Zur Reduzierung der Geräuschemission werden die Gebläse mit Schallhauben ausgestattet.

- Betriebsart:

Der Luftvolumenstrom wird über Sauerstoffsonden im Belebungsbecken geregelt (Soll-Sauerstoffkonzentration = 1,5 mg/L).

7.2.2.6 Rücklaufschlammumpwerk

Beide Behandlungskomponenten werden für eine Kapazität von 250 m³ Abwasser bemessen.

- Funktion:

Das Abwasser wird direkt in die Nachklärung geleitet. Um die gewünschte Konzentration an Biomasse in den Belebungsbecken aufrecht zu erhalten, müssen die Rücklaufschlamm durch das Schlammumpwerk zurück ins Belebungsbecken gepumpt werden. Hier wird auch der Überschussschlamm abgezogen.

- Bemessungsparameter:

Das maximale Rücklaufverhältnis des Rücklaufschlammes beträgt 100 %; das übliche Rücklaufverhältnis liegt im Bereich von 30-60 %.

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 250 \text{ m}^3/\text{h}$

Überschussschlammproduktion: 1.420 kg/d, mit etwa 130 m³ Überschussschlamm/d, Wasser-Gehalt = 99,3 %

- Wesentliche Bauaufgaben:

Größe des Schlammumpwerks: 4 m x 4 m, H = 6 m. In jedem Schlammumpwerk werden drei Exzentrerschneckenpumpen mit einer Leistung von je 180 m³/h (Förderhöhe = 9 m) vorgesehen. Eine Pumpe dient als Reserve. Die Motorleistung jeder Tauchmotorpumpen beträgt 37,0 kW. Zur Schlammeindickung und -entwässerung werden zwei Exzentrerschneckenpumpen mit einer Leistung von je 20 m³/h (Förderhöhe = 20 m) eingesetzt, deren Motorleistung beträgt 3,0 kW. Eine Pumpe dient als Reserve.

7.2.2.7 Nachklärung

- Funktion:

Die Aufgabe der Nachklärung ist es, eine weitgehende Trennung des Belebtschlamm vom Wasser zu erreichen. Dabei setzt sich der Schlamm unter Einfluss der Schwerkraft auf der Sohle der Nachklärbecken ab und wird dort durch einen Räumler zum Schlammabzug geschoben.

- Bemessungsparameter:

Anzahl des Beckens: 2

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 0,075 \text{ m}^3/\text{s}$

Flächenbeschickung: $q_A = 1,25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

hydraulische Aufenthaltszeit $t_R = 2$ Stunden

- wesentliche Aufgaben:

Die beiden Nachklärbecken werden als horizontal durchströmte Rundbecken erstellt. Das Abwasser wird durch eine Zentralleitung im Becken zugeleitet. Das gereinigte

und vom Schlamm getrennte Wasser fließt über eine Überlaufrinne aus dem Becken ab. Der Durchmesser des Nachklärbeckens beträgt 16 m, die entsprechende Randwassertiefe des Beckens 4,3 m. In den Becken wird ein kontinuierlich betriebener Schildräumer eingesetzt.

7.2.2.8 Dosiereinrichtung

Die Dosiereinrichtung der Kläranlage wird mit einer Kapazität von 12.000 m³ Abwasser/d bemessen.

Vor und nach dem MEV müssen Schwefelsäure und Natronlauge zur pH-Wert Regelung dosiert werden. Die halbtechnischen Versuchsergebnisse zeigen, dass nach der Behandlung vom MEV die Konzentrationen von Stickstoff und Phosphor im Papierabwasser sehr niedrig sind; deshalb müssen Stickstoff und Phosphor als Nährstoff ins Abwasser dosiert werden.

- Funktion:

Aufgabe der Dosiereinrichtung ist es, die Nährstoffe für die biologische Stufen sowie die Chemikalien für die Vorbehandlungsstufe (MEV) zu dosieren.

- Bemessungsparameter:

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 500 \text{ m}^3/\text{h}$

- wesentliche Aufgaben:

Während des Betriebs werden Schwefelsäure und Natronlauge zur pH-Wert Regelung vor und nach dem MEV in das System dosiert. Die Lösungen werden mit Hilfe von Dosierpumpen direkt in die Zu- und Ablaufleitungen gepumpt, um dort mit Hilfe von Rohrmischer den pH-Wert zu regulieren.

Dosiermenge an Schwefelsäure (30 %): $Q = 37 \text{ Liter/h}$;

Dosiermenge an Natronlauge (6 %): $Q = 360 \text{ Liter/h}$.

Während des Betriebs werden Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Nährstoff in das System dosiert. Die Lösung wird durch eine Dosierpumpe in die Zulaufleitung des UASB-Reaktors gepumpt.

Nährstoffdosiermenge für die Hochlastbelebung:

Dosiermenge (Feststoff) von Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 190 \text{ kg/d}$;

Dosiermenge (Feststoff) von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 95 \text{ kg/d}$.

Nährstoffdosiermenge für den UASB-Reaktor:

Dosiermenge (Feststoff) von Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 94,8 \text{ kg/d}$;

Dosiermenge (Feststoff) von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 46,0 \text{ kg/d}$.

- Betriebsart:

Die Dosierpumpen werden für die MEV, die Hochlastbelebung und den UASB-Reaktor kontinuierlich betrieben. Die reale Dosiermenge der Nährstoffe und der Chemikalien werden aufgrund der Abwassermenge und Abwasserzusammensetzungen des Zulaufs und des Ablaufs berechnet.

7.2.2.9 Schlammvorlagebehälter

- Funktion:

Die zwei Schlammvorlagebehälter dienen als Schlammeindicker für die nachgeregelte Entwässerungsanlage. Ebenfalls erfolgt eine Eindickung des Klärschlammes. Der Überschussschlamm (Wasser-Gehalt = 99,3 %) wird im Behälter durch Abzug von Trübwasser auf 2,0 % Feststoffgehalt eingedickt. Die tägliche Überschlammmenge ergibt sich somit zu etwa 130 m³/d.

- Bemessungsparameter:

Primärschlammproduktion: $Q_{Pr} = 140 \text{ m}^3/\text{d}$ (Wasser-Gehalt = 94 %)

Schlammproduktion der Zwischenklärung: $Q_{Zk} = 50 \text{ m}^3/\text{d}$ (Wasser-Gehalt = 94 %)

Überschussschlammproduktion: $Q_{ÜS} = 130 \text{ m}^3/\text{d}$ (Wasser-Gehalt = 99,3 %)

hydraulische Aufenthaltszeit $t = 5$ Stunden

Randwassertiefe des Beckens: 3,5 m

- wesentliche Aufgaben:

Der Durchmesser der beiden Schlammspeicher beträgt 5 m, die gesamte Höhe des Beckens 4,5 m. Zur Schlammmentwässerung werden nach der Eindickung zwei Exzentrerschneckenpumpe mit einer Leistung von je 10-30 m³/h (Förderhöhe = 15 m) eingesetzt, deren Motorleistung beträgt 3,0 kW, eine Pumpe dient als Reserve.

- Betriebsart:

Zur Homogenisierung des Schlammes erhält der Behälter ein Rührwerk. Der Schlammabzug erfolgt durch die Schneckenpumpe über eine Grundleitung zur Schlammmentwässerung.

7.2.2.10 Schlammmentwässerung

- Funktion:

Die Klärschlammmentwässerung mittels Zentrifuge dient zur Volumenreduzierung des anfallenden Klärschlammes.

- Bemessungsparameter:

Überschlammproduktion zur Eindickung: $Q = \text{etwa. } 130 \text{ m}^3/\text{d}$

(Wassergehalt: ca. 99.3 %)

Überschlammproduktion nach der Eindickung: $Q = \text{etwa. } 15 \text{ m}^3/\text{d}$

(Wassergehalt: ca. 94 %)

Überschlammproduktion nach der Entwässerung: $Q = \text{etwa. } 4,2 \text{ m}^3/\text{d}$

(Wassergehalt: ca. 78 %)

Primärschlammproduktion nach der Entwässerung: $Q = \text{etwa. } 38,2 \text{ m}^3/\text{d}$ (Wassergehalt: ca. 78 %)

Chemikalienschlammproduktion nach der Entwässerung: $Q = \text{etwa. } 13,7 \text{ m}^3/\text{d}$ (Wassergehalt: ca. 78 %)

Dosiermenge der Fällmittel: 3-5 kg Polymer / $t_{\text{TS}} \cdot \text{d}$

Betriebszeit der Zentrifuge: $t_{\text{Ent}} = 12,0$ Stunden

- wesentliche Aufgaben:

Größenordnung des Schlammmentwässerungswerk: 15 m x 10 m, H = 5,8 m. Die zwei Zentrifugen werden mit einer Kapazität von je 25-40 m³/h eingesetzt. Eine Zentrifuge dient als Reserve. Die Beschickung der Entwässerungszentrifuge mit Schlamm wird mit Exzentrerschneckenpumpen aus dem Schlammvorlagebehälter vorgenommen. Die Schlammkonditionierung erfolgt durch flüssige Polymerdosierung. Der Schlamm wird auf einen Feststoffgehalt von mindestens 22 % entwässert. Im Schlammmentwässerungswerk wird eine Krananlage mit einer Leistung von 2 Tonnen für Reparaturen an den Geräten eingeplant.

- Betriebsart:

Die Zentrifuge ist mit einer täglichen Betriebszeit von 12 Stunden ausgelegt. Der anfallende Zentrat wird wieder dem Zulauf der Belebung zugeführt.

7.2.2.11 Biofilter

- Funktion:

Die organischen Verbindungen im Abwasser werden durch Organismen, die in den Biofilmen auf der Oberfläche des Trägermaterials in den Biofiltrationsanlagen immobilisiert vorliegen, umgesetzt. Im Biofilter werden die Funktionen physikalische Filtration und biologischer Abbau kombiniert. Die Raumumsatzleistung [kg BSB₅/(m³·d)] ist in Biofilmanlagen stärker konzentrationsabhängig als in Systemen mit belebtem Schlamm. Nach einer Schmutzfrachtstoßbelastung können sich Biofilmsysteme im Allgemeinen schneller als in einem System mit belebtem Schlamm regenerieren. Es werden zwei Biofilteranlagen als Nachbehandlungsstufen mit einer Kapazität von je 250 m³ eingesetzt, um die Schmutzfracht im Abwasser weitergehend reduzieren zu können.

- Bemessungsparameter:

Anzahl des Biofilters: 2

Bemessungswassermenge: $Q_{\max} = 0,075 \text{ m}^3/\text{s}$

Raumumsatzleistung: $DB_R = 1,0 \text{ kg BSB}_5/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

Filtergeschwindigkeit: $v_F = 4 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Luftgeschwindigkeit: $v_L = 6 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Luftgeschwindigkeit zur Rückspülung: $v = 15 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

- wesentliche Aufgaben:

Die beiden Biofilter werden mit einem Volumen von ca. 210 m^3 geplant. Die entsprechende Grundfläche jedes Biofilters ist $7,9 \text{ m} \times 7,9 \text{ m}$, die Höhe des Biofilters beträgt $6,5 \text{ m}$. Die Belüftung und Rückspülung der Biofilter erfolgt über in der Stützschrift eingelassene Düsen. Der Lufteintrag wird in der Gebläsestation erzeugt. Die drei Gebläse werden mit einer Kapazität von je $300 \text{ m}^3/\text{h}$ eingesetzt. Die Motorleistung der drei Gebläse beträgt je Gerät auf 11 kW . Ein Gebläse dient als Reserve. Während des Betriebs werden zwei Gebläse in Betrieb genommen. Zur Reduzierung der Geräuschemission wurden sie mit Schallhauben abgedeckt.

Zur Rückspülung jedes Biofilters wurden ein nachgeschalteter Spülwasserspeicher mit einem Volumen von je ca. 324 m^3 erstellt. Die entsprechende Grundfläche jedes Beckens beträgt $10 \text{ m} \times 10 \text{ m}$; die Höhe der Becken $4,0 \text{ m}$. Eine Pumpe dient als Reserve. Während des Betriebs sind zwei Pumpen in Betrieb; die Motorleistung jeder Tauchmotorpumpe beträgt 90 kW . Zur Wasserspülung werden drei Pumpen mit einer Leistung von je $1.300 \text{ m}^3/\text{h}$ (Förderhöhe = 15 m) vorgesehen. Zur Luftspülung werden zwei Gebläse in Betrieb genommen. Die zwei Gebläse werden mit einer Kapazität von je $2.300 \text{ m}^3/\text{h}$ eingesetzt. Die Motorleistung der drei Gebläse beträgt je 55 kW . Während des Betriebs sind zwei Gebläse in Betrieb. Zur Reduzierung der Geräuschemission werden sie mit Schallhauben abgedeckt.

- Betriebsart:

Ausgehend von der Betriebserfahrungen der halbtechnischen Versuchsanlage in der Papierfabrik Qufu werden sehr geringe Filterlaufzeiten von $1,6 \text{ Stunden}$ eingestellt. Die Luftspülung dauert 5 Minuten , die Wasserspülung 15 Minuten .

7.2.2.12 Gebläsestation

- **Funktion:**
Aufgabe der Gebläsestation ist es, den für die Belüftung der Hochlastbelebung, des Biofilters und der beiden MEV-Reaktoren benötigte Luftzufuhr bereit zu stellen.
- **Bemessungsparameter:**
Bemessungsluftvolumenstrom: $Q_{\max} = 14.250,00 \text{ m}^3/\text{h}$ (gesamt)
Anzahl des Gebläses: 12
- **wesentliche Aufgaben:**
Abmessung der Gebläsestation: 25 m x 6 m, H = 5,8 m. In der Gebläsestation werden insgesamt 12 Gebläse aufgestellt. Drei Gebläse werden mit einer Kapazität von je $1.200 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Belüftung der Hochlastbelebung eingesetzt. Die Motorleistung der drei Gebläse beträgt je Apparat 50 kW. Drei Gebläse werden mit einer Kapazität von je $950 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Belüftung des MEVs eingesetzt. Die Motorleistung der drei Gebläse beträgt jeweils 45 kW. Drei Gebläse werden mit einer Kapazität von je $300 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Belüftung der Biofilter eingesetzt; die Motorleistung der drei Gebläse beträgt jeweils 15 kW. Zur Rückspülung der Biofilter werden drei Drehkolben-Gebläse mit einer Kapazität von je $2.300 \text{ m}^3/\text{h}$ eingesetzt. In der Gebläsestation wird eine Krananlage mit einer Leistung von 5 Tonnen für Reparaturarbeiten installiert.

7.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der verfahrenstechnischen Bemessung

Die verfahrenstechnischen Bemessungsergebnisse der geplanten Kläranlage in der Qufu Papierfabrik sind in den folgenden Tabellen 7-2 und 7-3 zusammengefasst.

Tabelle 7-2: Ergebnisse der verfahrenstechnischen Bemessung I

	Parameter	Bezeichnung	Einheit	Wert
Mechanische und chemische Stufe				
2 Kletterrechen, 20 mm Rechengutwäsche und -presse	Durchflussmenge	Q_{KR}	m^3/s	0,075
	Rechengutanfall	R	m^3/d	0,5
2 Feinsieb, 5 mm Siebgutwäsche und -presse	Durchflussmenge	Q_{FR}	m^3/s	0,075
	Siebgutanfall	R	m^3/d	0,3
2 Container Rechengut	Volumen	V	m^3	1,1
2 Container Feinstrechengut	Volumen	V	m^3	1,1

	Parameter	Bezeichnung	Einheit	Wert
Vorklärbecken 2 Rundbecken Schildräumer	Durchflussmenge	Q_{VK}	m^3/s	0,075
	Flächenbeschickung	q_A	$m^3/(m^2 \cdot h)$	1,5
	Oberfläche	A	m^2	180
	Durchmesser	D	m	15,0
	Tiefe	T	m	4,30
	Primärschlammproduktion	$\dot{U}S_{PR}$	m^3/d	140
Mikro-Elektrolyse Reaktor 2 Rechtbecken	Volumen je Becken	V_{MEV}	m^3	750
	Oberfläche	A	m^2	196
	Höhe	H	m	4,50
	Spezifischer Lufteintrag	Q	$m^3/(m^3 \cdot h)$	1,25
	Chemikalien- schlammproduktion	$\dot{U}S_{MEV}$	m^3/d	50
Zwischenklärbecken 2 Rundbecken Schildräumer	Durchflussmenge	Q_{ZK}	m^3/s	0,075
	Flächenbeschickung	q_A	$m^3/(m^2 \cdot h)$	2,5
	Oberfläche	A	m^2	115
	Durchmesser	D	m	12,0
	Tiefe	T	m	3,70
	Aufenthaltszeit	t_R	h	1,0
Biologische Stufe				
UASB-Reaktor 2 Rechtbecken	Durchflussmenge	Q_{UASB}	m^3/h	250
	hydraulische Aufenthaltzeit	HRT	h	12
	Volumen je Becken	V_{UASB}	m^3	3.000
	Oberfläche	A	m^2	500
	Höhe	H	m	6,50
	Biogasproduktion	Q_{GAS}	m^3/d	450
Belebungsbecken 2 Rechtbecken	Durchflussmenge	Q_{BB}	m^3/h	250
	Volumen je Becken	V_{BB}	m^3	1.700
	Tiefe	T	m	6,0
	Belebtschlammgehalt	TS_{BB}	g/l	5,0
	Schlammalter	t_{TS}	d	12
	Überschuss- schlammproduktion	$\dot{U}S_{BB}$	kg/d	1.420
Belüftung (Belebungsbecken) 3 Verdichter Membranbelüfter	Erf. Sauerstoffeintrag	αOC	kg O_2/h	105
	Luftverbrauch	Q_L	Nm^3/h	1.200
	Druckerhöhung	dP	mbar	700

	Parameter	Bezeichnung	Einheit	Wert
Nachklärbecken 2 Rundbecken Schildräumer	Oberfläche	A	m ²	200
	Durchmesser	D	m	16,0
	Tiefe	T	m	4,30
	Schlammindex	ISV	ml/g	80
Rücklaufschlamm 2 Kanalradpumpen	Rücklaufschlammmenge	Q _{RS}	m ³ /h	250
Biofilter 2 Rechtbecken	Durchflussmenge	Q _{BF}	m ³ /h	250
	Volumen je Becken	V _{BF}	m ³	210
	Höhe	H	m	6,5
	Raumumsatzleistung	DB _R	kg BSB ₅ /(m ³ · d)	1,0
	Filtergeschwindigkeit	V _F	m ³ /(m ² · h)	4
	Luftgeschwindigkeit	V _L	m ³ /(m ² · h)	7

Tabelle 7-3: Ergebnisse der verfahrenstechnischen Bemessung II

	Parameter	Bezeichnung	Einheit	Wert
Schwefelsäure- und Natronlaugendosierung zur pH-Wert Regelung	Volumen Lagertank	V	m ³	10
	Dosiermenge H ₂ SO ₄ , 30 %	Q _{H2SO4}	l/h	37
	Volumen Lagertank	V	m ³	60
	Dosiermenge NaOH, 6 %	Q _{NaOH}	l/h	359
Nährstoffdosierung	Volumen Silo	V	m ³	25
	Dosiermenge CO(NH ₂) ₂	Q _C	kg/h	11,9
	Dosiermenge (NH ₄) ₂ HPO ₄	Q _N	kg/h	5,8
Ablauf-konzentrationen im Mittel (Bemessungs- lastfall 12 °C)	Chemische Sauerstoffbedarf	CSB	mg/l	90
	Biologische Sauerstoffbedarf	BSB ₅	mg/l	20
	Trockensubstanzgehalt	TS-Gehalt	mg/l	50
	Färbung	Färbung	X-Faktor	50
	Ammonium-N	NH ₄ -N	mg/l	8
Schlammbehandlung				
Primärschlamm-abzug	Feststoffgehalt Primärschlamm	TS _{PS}	%	6
	Primärschlammmenge	Q _{PS,o}	m ³ /d	140
Chemikalienschlamm- abzug der Zwischenklärbecken	Feststoffgehalt Chemikalien- schlamm	TS _{CS}	%	6
	Chemikalienschlammmenge	Q _{CS,o}	m ³ /d	50

	Parameter	Bezeichnung	Einheit	Wert
Überschussschlamm- abzug	Überschussschlammanfall	$B_{d,ÜS}$	kg/d	1.420
	Feststoffgehalt Überschussschlamm	$TS_{ÜS}$	%	0,70
	Überschussschlammmenge	$Q_{ÜS,o}$	m ³ /d	130
Schlammvorlage 2 Rundbecken	Feststoffgehalt eingedickter Überschussschlamm	$TS_{ÜS,ed}$	%	6
	Schlammmenge, eingedickt	$Q_{ÜS,ed}$	m ³ /d	15
	erforderliches Volumen	erf. V	m ³	150
Schlammentwässerung 2 Zentrifuge 1 Lagersilo	Feststoffgehalt entwässerter Primärschlamm	$TS_{PS,ew}$	%	22
	Feststoffgehalt entwässerter Chemikalienschlamm	$TS_{CS,ew}$	%	22
	Feststoffgehalt entwässerter Überschussschlamm	$TS_{ÜS,ew}$	%	22
	Schlammmenge, eingedickt	$Q_{TS,ew}$	m ³ /d	57
	Schlamm lagerzeit	t	d	3
	erforderliches Silovolumen	erf. V	m ³	180

8 Schlussfolgerung

Die systematischen Untersuchungen zur Papierabwasserbehandlung, in der Stroh als Rohstoff zur Zellstoff- und Papierherstellung eingesetzt wurde, haben gezeigt, dass die CSB-Konzentration des Abwassers durch die oben genannten halbtechnischen unterschiedlichen kombinierten Versuchsanlagen während der kompletten Betriebsdauer durchschnittlich von ca. 1.000-2.300 mg/L auf ca. 140-180 mg/L reduziert werden konnten. Mit der umgestellten Verfahrenskombination (MEV - UASB-Reaktor - Hochlastbelebung - Biofilter) in Labormaßstab konnten die CSB-Ablaufkonzentrationen von ca. 100 mg CSB/L erreicht werden und somit die Grenzwerte von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken der Shandong Provinz [DB37/336-2003] eingehalten werden. Die gesetzlich geforderte CSB-Ablaufkonzentration von 90 mg/L [GB 3544-2008] konnte nicht eingehalten werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass mit einer betrieblichen Optimierung die vorgegebenen Ablaufkonzentrationen eingehalten werden können.

Nachfolgende wissenschaftliche und praktische Schlussfolgerungen können getroffen werden.

8.1 Wissenschaftliche Schlussfolgerung

- ❖ Erhöhung des Wasserwiederverwendungsgrades und Verbesserung der Abwasservorbehandlung
 - Aus der Wasser- und Stoffflussbilanz folgt, dass der Wasserwiederverwendungsgrad der Papierfabriken in der Shandong Provinz ähnlich der Qufu Papierfabrik bei etwa 60 % liegt. Der Wasserwiederverwendungsgrad des Weißwassers liegt sogar bei 65 %. Um den Frischwasserverbrauch zu reduzieren, kann das Weißwasser direkt nach der physikalisch/mechanischen Behandlung sowie Flotation gereinigt und in den Produktionsprozessen wiederverwendet werden.
 - Die Wasser- und Stoffflussbilanz zeigt, dass es aufgrund der veralteten Fertigungstechnik im Mittelstufenabwasser zu einer sehr hohen Chemikalien-Konzentration im Abwasser von ca. 2.170 g/m³ kommt. In einer mit Stroh als Rohstoff betriebenen Papierfabrik mit veralteten Fertigungstechniken zur Zellstoff- und Papierherstellung ist eine Hochleistungsvorklä rung samt Rechen notwendig, um die während des Produktionsprozesses eingesetzten Chemikalien sowie Talkum entfernen zu können und die nachgeschalteten mechanischen Anlagenteile wie bspw. Pumpen sowie die biologische Stufe der Abwasserbehandlungsanlage zu schützen. Diese Ergebnisse zeigen, dass es wichtig ist, eine Wasser- und Stoffflussbilanz in der Fabrik aufzustellen, bevor ein Bauprojekt zur Industrieabwasserbehandlung entwickelt wird.
- ❖ Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit des Papierabwassers
 - Die biologische Abbaubarkeit des Industrieabwassers beeinflusst die Effizienz der Abwasserbehandlung und die Wirtschaftlichkeit im besonderen Maße. Die Versuche im Labormaßstab sowie im halbtechnischen Maßstab zeigten, dass mit dem Mikro-

Elektrolyse-Verfahren (MEV) das Verhältnis von BSB₅ zu CSB des Papierabwassers durchschnittlich von 0,13 auf 0,28 (Labormaßstab) und von 0,29 auf 0,36 (halbtechnischer Maßstab) erhöht werden konnte. Die Untersuchung mit dem Gel-Filtration-Chromatographie-Verfahren (GFC-Verfahren) zeigte, dass nach der Elektrolysereaktion große organische Moleküle (> 5.000 Dalton (g/mol)) in kleine Moleküle (2.500-4.000 g/mol) gespalten werden konnten [siehe Abbildungen 5-66, 5-67]. Die Lignin-Konzentration im Abwasser sank durch das MEV von 295 mg/L auf 219 mg/L. Entsprechend sank auch die CSB-Konzentration des Abwassers. Mit dem verwendeten Analyseverfahren konnten Strukturänderungen biologisch schwer abbaubarer großer Moleküle wie Lignine im Abwasser nicht bestimmt werden, weshalb die Strukturänderung für diese Verbindungen mittels des GFC-Verfahrens indirekt ermittelt wurde. Diesbezüglich müssen noch weitere Untersuchungen zu Aspekten der Molekularbiologie oder der Chemie von Papierabwasser durchgeführt werden.

- Die biologische Abbaubarkeit des Industrieabwassers kann durch ein anaerobes Verfahren verbessert werden. Die halbtechnischen Versuche zeigten, dass mit einem UASB-Reaktor das Verhältnis BSB₅/CSB von 0,36 auf 0,45 anstieg. Bei der Untersuchung der Molekulargewichtverteilungen mittels GFC-Verfahren zeigte sich, dass mit dem UASB-Reaktor große organische Moleküle (> 5.500 Dalton (g/mol)) in kleine Moleküle (2.500-3.500 g/mol) umgewandelt wurden (siehe Abbildung 5-67). Die Anzahl der kleinen Moleküle stieg nach dem UASB-Reaktor deutlich an (größerer Flächeninhalt, siehe Abbildung 5-66 und 5-67). Die Lignin-Konzentration sank nach dem UASB-Reaktor geringfügig von 219 mg/L auf 202 mg/L. Trotzdem kann noch nicht genau geklärt werden, inwieweit der UASB-Reaktor zur Umwandlung der großen Moleküle von Strohlignin und Cellulose beiträgt. Wie große Moleküle in kleine Moleküle umgewandelt werden und welche Zwischen- und Endprodukte durch das MEV oder den UASB-Reaktor entstehen, ist unklar. Es gibt deshalb entsprechenden Forschungsbedarf hinsichtlich des anaeroben Verfahrens, um die oben genannten Fragen zu klären.
- Um die biologische Abwasserbehandlungsstufe der Kläranlage zu schützen, sollte einerseits das Bleichverfahren der Papierfabrik verbessert werden, um die Menge der chlorhaltigen organischen Verbindungen im Abwasser zu reduzieren. Andererseits sollte das aus den Bleichprozessen erzeugte Abwasser (Bleichwasser) separat vorbehandelt werden, da dieses viele giftige chlorhaltige Verbindungen enthält.
- ❖ Umstellung der Verfahrenskombination und Möglichkeiten der weiteren Reduzierung der Schmutzfracht des Abwassers
- Die Laborversuche zur Umstellung der Verfahrenskombination zeigen, dass mit der umgestellten Verfahrenskombination (MEV - UASB-Reaktor - Hochlastbelebung - Biofilter) die CSB-, BSB₅- und TS-Ablaufkonzentrationen von ca. 100 mg CSB/L, bzw. 8 mg BSB₅/L und 10 mg TS/L erreicht werden konnten und somit die Grenzwerte von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken der Shandong Provinz [DB37/336-2003] eingehalten werden können. Die staatlichen Grenzwerte von Ab-

wässern aus Zellstoff- und Papierhersteller [GB3544-2008] sind allerdings strenger und können mit dieser Verfahrenskombination nicht eingehalten werden.

- Mit den durchgeführten halbtechnischen Versuchen mit verschiedenen Verfahrenskombinationen konnten die einzelnen Behandlungskomponenten weitestgehend optimiert werden. Die Laborversuchsergebnisse im Kapitel 6 zeigen, dass bei einer Nachschaltung der Komponenten (MEV - UASB - Hochlastbelebung - Biofilter) die CSB-Ablaufkonzentration des Abwassers von 100 mg/L erreicht werden kann. Weitere halbtechnische Versuche mit dieser Verfahrenskombination (MEV - UASB - Hochlastbelebung - Biofilter) sollten durchgeführt werden. Dabei können zwei verfahrenstechnische Varianten (mit MEV oder ohne MEV als Vorbehandlungsstufe) vergleichend betrieben werden. Falls die Verfahrenskombination ohne MEV, die gesetzlich geforderten CSB-Ablaufkonzentrationen von 120 mg/L [DB37/336-2003] bzw. 90 mg/L [GB3544-2008] erreicht, können die Investitions- und Betriebskosten (keine Kosten für MEV) einer Kläranlage stark reduziert werden.
 - Um die CSB-Fracht des Papierabwassers weitergehend zu verringern, kann ein Advanced Oxidation Process (AOP) sowie das Fenton-Verfahren dem Kombinationsverfahren nachgeschaltet werden. Hierdurch werden die meisten biologisch schwer abbaubaren organischen Verbindungen im Abwasser zerstört und/oder abgebaut. Mit üblichen biologischen Behandlungsverfahren kann die CSB-Fracht nicht weiter reduziert werden. Mit einem nachgeschalteten AOP steigen jedoch die Betriebs- und Investitionskosten weiter an.
- ❖ Festlegung der Bemessungsparameter der untersuchten Verfahrenskombination zur Papierabwasserbehandlung
- Die Versuche im Labormaßstab sowie im halbtechnischen Maßstab zeigten, dass die Verwendung des MEV als Vorbehandlungsstufe zur Papierabwasserbehandlung viele Vorteile bringt. Einerseits konnten mit dem MEV unter optimierten Bedingungen die CSB-Konzentration um ca. 65 % (Labormaßstab) und ca. 70 % (halbtechnischen Maßstab) reduziert werden, andererseits konnte die biologische Abbaubarkeit des Abwassers verbessert werden. Die wichtigsten Bemessungsparameter für das MEV sind: Reaktionszeit (hydraulische Aufenthaltszeit) = 3 h, pH-Wert des Zulaufwassers = 6, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 7 mg/L.
 - Die halbtechnischen Versuche zeigten, dass der UASB-Reaktor als Vorstufe der aeroben biologischen Behandlungsstufe zur Papierabwasserbehandlung die biologische Abbaubarkeit des Abwassers verbesserte, obwohl die CSB-Konzentration im Vergleich zum aeroben Verfahren höher gewesen ist. Mit dem UASB-Reaktor konnte die CSB-Konzentration unter optimierten Bedingungen um ca. 30 % (halbtechnischer Maßstab) reduziert werden. Der optimale Bemessungsparameter für den UASB-Reaktor, die hydraulische Aufenthaltszeit, beträgt 12 h.
 - Aus den halbtechnischen Versuchen ist abzuleiten, dass die Hochlastbelebung als Vorstufe der aerob-aeroben biologischen Behandlungsstufe einen sehr hohen CSB-

Wirkungsgrad von ca. 60 % erreicht. Die optimalen Bemessungsparameter der Hochlastbelegung sind: Hydraulische Aufenthaltszeit = 7 h, Schlammalter = 12 d, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 1,50 mg/L.

- Die halbtechnischen Versuche zur nachgeschalteten Biofiltration zeigten, dass die CSB-Konzentration der biologischen Behandlungsstraße weiter reduzierbar ist. Mit den Biofiltern konnten die CSB-Konzentrationen um ca. 40 % (aerob-aerobe Behandlungsstufe) und um ca. 50 % (anaerob-aerobe Behandlungsstufe) reduziert werden. Die optimalen Bemessungsparameter für den Biofilter sind: Filtergeschwindigkeit = 4 m/h, Luftgeschwindigkeit (Belüftung) = 6 m/h, Zirkulationsgrad des Abwassers = 300 %, optimale Betthöhe = 4 m.

8.2 Schlussfolgerung für die Praxis

Üblicherweise wird das Mittelstufenabwasser aus der chemischen Zellstoffherstellung in China nach dem repräsentativen Kombinationsverfahren (siehe Kapitel 2) (physikalische (chemische) Vorbehandlungsstufe + aerobe Behandlungsstufe + physikalische (chemische) Nachbehandlungsstufe) behandelt. Im Jahr 2008 wurde eine deutlich strengere Richtlinie [GB3544-2008] für die Einleitgrenzwerte von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion erlassen, sodass die meisten Zellstoffhersteller in China die vorhandenen Kläranlagen auf den neuesten Stand umrüsten mussten.

❖ Sanierungsplan für die bestehende Kläranlage der Papierfabrik

Um die CSB-Fracht des Ablaufs/gereinigtes Abwassers der bestehenden Kläranlage weitergehend zu verringern, kann vor die aerobe Behandlungsstufe eine anaerobe Behandlungsstufe wie z.B. ein UASB-Reaktor geschaltet und ein Biofilter nachgeschaltet werden. Mit dieser Verfahrenskombination soll eine CSB-Ablaufkonzentration von maximal ca. 100 mg/L erreicht werden. Vorerst muss eine Vorklärung und ein Rechen in der Kläranlage in Betrieb genommen werden. Falls in der Papierfabrik das Ablaufwasser als Brauchwasser in den Produktionsprozessen wiederverwendet werden soll, kann ein Oxidationsprozess mit Ozon bzw. ein Advanced Oxidation Process (AOP) (z.B. das Fenton-Verfahren) der Behandlungskombination nachgeschaltet werden.

❖ Verfahrensauswahl für eine neue Kläranlage der Papierfabrik

Während der halbtechnischen Versuche kam es bei der Hochlastbelegung im Sommer aufgrund des relativ hohen Schlammalters (12 d) und der hohen Wassertemperatur zur Bildung von Blähschlamm und einer Verstopfung im Belüfter. Als Alternative kann daher eine Verfahrenskombination zur Papierabwasserbehandlung empfohlen werden, die einen UASB-Reaktor mit nachgeschalteten Membranbioreaktoren vorsieht. Aufgrund des hohen Schlammalters im MBR (20 bis 40 d) werden auch die biologisch schwer abbaubaren organischen Verbindungen weitergehend abgebaut. Der Schwimmschlamm beeinflusst den Betrieb dann nicht. Durch die Membranfiltration werden die AFS analog zum Biofilter weitgehend entfernt. Aufgrund der hohen Qua-

lität des behandelten Abwassers kann das Abwasser als Brauchwasser im Produktionsprozess komplett wiederverwendet werden.

- ❖ Bemessung der Kläranlage unter realen Bedingungen zur Papierabwasserbehandlung
- Die zu behandelnde Abwassermenge der Kläranlage beträgt 12.000 m³ Abwasser/d. Die hauptsächlichen Behandlungskomponenten der Kläranlage bestehen aus Grobrechen, Zulaufpumpwerk, Feinsieb, Vorklärung, Mikro-Elektrolyse Reaktor, Zwischenklärung, UASB-Reaktor, Belebungsbecken, Schlammumpumpwerk, Nachklärung, Biofilter, Spülwasserspeicher, Schlammwässerungswerk, Dosiereinrichtung usw.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass es sehr wichtig ist, das Abwasser vor einer biologischen Behandlung zu konditionieren um letztendlich niedrige Ablaufkonzentrationen zu erhalten. Diesbezüglich haben sich das MEV-Verfahren und auch ein UASB-Reaktor bewährt.

9 Zusammenfassung

In China wird das Wirtschaftswachstum durch den Konflikt zwischen Wirtschaftsentwicklung, Umweltverschmutzung und Wassermangel gehemmt. Um dem Wassermangel zu begegnen, wurden Maßnahmen zur Wasserwiederverwendung in der Industrie ergriffen. Insbesondere in der Papierindustrie, einer typischen Industriebranche in der Shandong Provinz, ist die Umweltbelastung durch Industrieabwässer sehr hoch und der Wiederverwendungsgrad des Wassers sehr niedrig. Die Papierindustrie in Deutschland hingegen ist eine im Vergleich zu China umweltfreundliche Industrie. In China werden zur Zellstoffherstellung als Rohstoffe insbesondere Stroh, Schilf, Bambus und Gras verwendet. Dies ist neben den veralteten Fertigungstechniken in China eine Ursache für die hohe Belastung der Papierabwässer.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Behebung der oben beschriebenen Problematik eine halbtechnische Verfahrenskombination bestehend aus den Verfahrensschritten Mikro-Elektrolyse Verfahren (MEV) - Hochlastbelebung - Biofilter sowie UASB-Reaktor - Biofilter untersucht. Bei einer CSB-Eingangskonzentration des Abwassers von ca. 1.000-2.300 mg/L konnte mit keiner der Verfahrensketten die staatlich geforderte Ablaufkonzentration von CSB < 90 mg/L [**GB 3544-2008**] eingehalten werden. Die typischen Ablaufkonzentrationen betragen 140-180 mg/L. Mit der umgestellten Verfahrenskombination (MEV - UASB-Reaktor - Hochlastbelebung - Biofilter) (siehe Kapitel 6) konnten im Labormaßstab CSB-Ablaufkonzentrationen von ca. 100 mg CSB/L erreichen und somit die regionale geforderte CSB-Ablaufkonzentration von 120 mg/L [**DB37/336-2003**] eingehalten werden. Die staatlich geforderte CSB-Ablaufkonzentration von 90 mg/L [**GB 3544-2008**] konnte nicht eingehalten werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass mit einer betrieblichen Optimierung die vorgegebenen Ablaufkonzentrationen eingehalten werden können.

Um das behandelte Abwasser als Brauchwasser in die Papierproduktion zurückzuführen und somit insgesamt den Wasserverbrauch in der Produktion zu reduzieren, wurde eine Wasser- und Stoffflussbilanz (siehe Kapitel 3) in der Papierfabrik durchgeführt. Nach der Durchführung der Wasser- und Stoffflussbilanz wurde ein Überblick über den Produktions- und Umweltschutzzustand der Papierfabrik gegeben. Das ideale Verfahren zur Papierabwasserbehandlung beinhaltet die direkte Wiederverwendung des aus den Produktionsprozessen stammenden Abwassers durch ein wirksames Behandlungsverfahren am Produktionsort.

Im Rahmen der Arbeit werden im Einzelnen untersucht:

- ❖ Durchführung einer Wasser- und Stoffflussbilanz in der Qufu Papierfabrik
- ❖ Optimierung der biologischen Abbaubarkeit des Papierabwassers (Labormaßstab) bzw. Fällungstest und Adsorptionstest
- ❖ Optimierung der Bemessungsparameter der halbtechnischen Versuche
- ❖ Nachstellung der Behandlungsstufe am Versuchsstandort der Papierfabrik (Labormaßstab)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der geschilderten Untersuchungspunkte zusammengefasst dargestellt.

- ❖ Die Ergebnisse der Wasser- und Stoffflussbilanz in der Qufu Papierfabrik werden im Folgenden dargestellt:

- Rohstoffverbrauch und Chemikalienverbrauch

In der Papierfabrik werden täglich 124 Tonnen luftgetrocknetes Weizenstroh und 42 Tonnen luftgetrocknete Baumrinde als Rohstoff zur Zellstoffherstellung verwendet. Täglich werden insgesamt 254 Tonnen Weißlauge wiederverwendet und zusätzlich 18,9 Tonnen Natronlauge (Feststoff) pro Tag zur Zellstoffherstellung ergänzt. Zur Laugenrückgewinnung wird Kalkstein eingesetzt (täglich 10 Tonnen), wodurch gleichzeitig 65 m³ Kalkschlamm als Nebenprodukt anfallen. Für den Chemikalienverbrauch werden jeden Tag 73 kg Anthrochinon, 37,3 m³ Na₂SO₃ (300 g/L) zur Zellstoffherstellung, 11 Tonnen Kalziumoxid und 7,8 Tonnen Chlor zum Zellstoffbleichen, 31,4 Tonnen Talkum und 3,8 Tonnen Aluminiumsulfat zur Papierherstellung eingesetzt. Wegen der veralteten Fertigungstechniken werden maximal 30 % Talkum und Aluminiumsulfat während der Blattbildung im Papier aufgetragen, was bedeutet, dass im Abwasser die TS-Konzentration des Chemikalienschlammes ca. 2.170 g/m³ beträgt. Dadurch entstanden viele Probleme während der halbtechnischen Versuche.

Bei den Produktionsprozessen werden pro Tag 65 Tonnen Rohzellstoff erzeugt und 82 Tonnen Papier hergestellt.

- Frischwasserverbrauch, Abwassermenge und Wasserwiederverwendungsgrad

Jeden Tag werden insgesamt 4.125 m³ Frischwasser zur Produktion verwendet. Die Mittelstufenabwassermenge (inklusive 612 m³ Weißwasser (CSB = ca. 1.400 mg/L) und 9.987 m³ Bleichwasser (CSB = ca. 3.100 mg/L)) beträgt insgesamt 10.599 m³/Tag, wovon 6.366 geklärtes Abwasser als Brauchwasser zur Produktion wiederverwendet wird. Der Wasserwiederverwendungsgrad der kompletten Papierfabrik beträgt ca. 60 %. Während der Papierherstellung werden insgesamt 1.793 m³ Weißwasser erzeugt, davon werden 1.181 m³ in der Bleichstufe wiederverwendet. Der Wiederverwendungsgrad des Weißwassers beträgt ca. 65 %.

- Bestehende Kläranlage der Papierfabrik

Die CSB-Konzentration des Mittelstufenabwassers beträgt 2.030 mg/L (Messwert). Nach dem biologischen Behandlungsverfahren wird die CSB-Konzentration des Mittelstufenabwassers auf 607 mg/L (Messwert) reduziert. Mit dem Flotationsbecken und der Hilfe von Flockungsmitteln (Eisenchloridpolymer (PFC) und Polyakrylamid (PAM)) sinkt die CSB-Konzentration auf 331 mg/L (Messwert) ab. Die CSB-Konzentration des Ablaufs beträgt 468 mg/L (Messwert). Die Messwerte während der Wasserbilanz zeigen, dass mit der vorhandenen Kläranlage die CSB-Ablaufkonzentration weder die regionalen Grenzwerte [DB37/336-2003] noch die staatlichen Grenzwerte [GB 3544-2008] von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken in China einhalten können.

❖ Die gesamten Ergebnisse des MEVs (Labormaßstab) bzw. des Fällungstests und des Adsorptionstest (siehe Kapitel 4) werden im Folgenden dargestellt:

- Optimale Betriebsparameter und Wirkungsgrad des MEVs bzw. Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers

Die optimale Betriebsparameter des MEVs sind: Reaktionszeit = 3 h, pH-Wert im Zulauf = 6, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 7,25 mg/L. Unter den optimalen Betriebsparametern konnte ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 65 % erreicht werden und das BSB₅/CSB-Verhältnis stieg von 0,13 auf 0,28 an.

- Vergleich des MEVs mit Fällungstests

Das optimale Fällungsmittel ist Fe₂(SO₄)₃, die optimale Dosiermenge von Fe₂(SO₄)₃ = 3,0 mL/L, der erreichte CSB-Wirkungsgrad = 76,1 %, der optimale pH-Wert = 4,0. Durch den Fällungsprozess konnte das BSB₅/CSB-Verhältnis nicht verändert werden.

- Adsorptionseffekt des MEVs

Mit dem MEV konnte ein CSB-Wirkungsgrad durch die Adsorption mit Eisenspänen von ca. 15 % erzielt werden. Die Adsorptionsisotherme der Eisenspäne nach der Freundlich-Geraden ist: $y = 1,476 \cdot c^{\frac{1}{6,693}}$ (Korrelationskoeffizient von 0,8353).

❖ Die halbtechnischen Versuchsergebnisse (siehe Kapitel 5) werden in den folgenden Abschnitten dargestellt:

- Optimale Bemessungsparameter und Wirkungsgrad der einzelnen Behandlungsreaktoren

Die optimalen Bemessungsparameter des **MEVs** sind: Reaktionszeit = 3 h, pH-Wert im Zulauf = 5, Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 7,0 mg/L. Es konnte ein CSB-Wirkungsgrad von maximal ca. 70 % (Betriebsphase 2) erreicht werden, das BSB₅/CSB-Verhältnis stieg durchschnittlich von 0,29 auf 0,36 an.

Bei der **Hochlastbelegung** sind folgende Bemessungsparameter anzusetzen: hydraulische Aufenthaltszeit = 7 h, Schlammalter = 12 Tage und Gelöst-Sauerstoffkonzentration = 1,50 mg/L. Ein CSB-Wirkungsgrad von ca. 60 % (Betriebsphase 4) konnte erzielt werden.

Beim **UASB-Reaktor** muss als Bemessungsparameter eine hydraulische Aufenthaltszeit von 12 Stunden angesetzt werden. Mit dieser kann ein CSB-Wirkungsgrad von maximal 45 % (Betriebsphase 4) erreicht werden. Das BSB₅/CSB-Verhältnis steigt dann durchschnittlich von 0,36 auf 0,45 an.

Bemessungsparameter der Biofilter I und II: Filtergeschwindigkeit = 4 m/h, Luftgeschwindigkeit = 6 m/h, Zirkulationsgrad des Ablaufs = 300 %; die optimale Betthöhe = 4 m. Mit diesen Bemessungsparametern konnte beim Biofilter I ein Wirkungsgrad von ca. 55 % (Betriebsphase 1) und beim Biofilter II von 65 % (Betriebsphase 1) erreicht werden.

- Vergleich von aerob/aerob - und anaerob/aerob - Behandlungsstraße

Mit dem aerob-aerob Behandlungsverfahren und dem MEV als Vorbehandlungsstufe kann die CSB-Konzentration von ca. 1.000-2.500 mg/L durchschnittlich auf 160 mg/L reduziert werden. Beim anaerob-aerob Behandlungsverfahren und dem MEV als Vorbehandlungsstufe kann die CSB-Konzentration bei gleicher Zulaufkonzentration durchschnittlich auf 210 mg/L abgesenkt werden. Mit beiden Behandlungsverfahren konnten die CSB-Ablaufkonzentrationen von 120 mg/L [DB37/336-2003, (regionaler Grenzwert)] bzw. 90 mg/L [GB 3544-2008, (staatlicher Grenzwert)] nicht erreicht werden. Die BSB₅-, TS-, NH₄-N- und PO₄-P-Ablaufkonzentrationen, sowie die Färbung des Ablaufs konnten alle gesetzlichen Grenzwerte von Abwässern aus Zellstoff- und Papierfabriken einhalten. Um die CSB-Konzentration des Abwassers weitergehend zu verringern, müssen z.B., ein Advanced Oxidation Process (AOP) nachgeschaltet werden.

- Lignin-Konzentration und Molekulargewichtverteilung des Abwassers

Beim aerob-aeroben Behandlungskonzept mit dem MEV als Vorbehandlungsstufe konnte die Lignin-Konzentration von 357 mg/L auf durchschnittlich 103 mg/L reduziert werden. Mit dem anaerob-aeroben Behandlungskonzept und dem MEV als Vorbehandlungsstufe beträgt die durchschnittliche Ablauf-Lignin-Konzentration 127 mg/L.

Die Untersuchung mit dem Gel-Filtration-Chromatographie-Verfahren (GFC-Verfahren) zeigt, dass mit beiden Behandlungskonzepten die meisten organischen Verbindungen umgewandelt und abgebaut werden können. Mit dem MEV und dem UASB-Reaktor kann die biologische Abbaubarkeit des Papierabwassers deutlich verbessert werden.

- ❖ Umstellung der Verfahrenskombination und Möglichkeiten der weiteren Reduzierung der Schmutzfracht des Abwassers

Die Laborversuchsergebnisse in Kapitel 6 zeigen, dass bei einer Nachschaltung der Komponenten (MEV - UASB - Hochlastbelebung - Biofilter) die CSB-Ablaufkonzentration des Abwassers von ca. 100 mg/L erreicht werden konnten. Diese Verfahren sollten jedoch noch im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden, um die Ergebnisse zu revidieren.

Nachfolgend wird exemplarisch eine Kläranlage zur Papierabwasserbehandlung bemessen

- Die Größenklasse der Abwasserbehandlungsanlage beträgt 12.000 m³ Abwasser/d. Die hauptsächlichen Behandlungskomponenten der Kläranlage bestehen aus Grobrechen, Zulaufpumpwerk, Feinsieb, Vorklärung, Mikro-Elektrolyse Reaktor, Zwischenklärung, UASB-Reaktor, Belebungsbecken, Schlammumpwerk, Nachklärung, Biofilter, Spülwasserspeicher, Schlammwässerungswerk, Dosiereinrichtung usw.

Es ist vorgesehen, dass die im Rahmen dieser Untersuchung ausgearbeiteten Verfahrenskombinationen und Bemessungsergebnisse auch auf andere Papierfabriken der Shandong Provinz bzw. in ganz China übertragen werden.

10 Literatur

- Biosciences, A. (2002) Gel Filtration - Principles and Methods (Handbook 18-1022-18). In A. Biosciences (ed.). Amersham Biosciences.
- CEPI (2003) Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken in der Zellstoff- und Papierindustrie.
- Chen, B.-b., Y.-m. Li, C.-x. Chen, J. Song & X.-s. Li (2005) Current Situation and Research Progress of Pulping Middlestage Wastewater Pollution Treatment (in Chinese). *Heilongjiang Pulp & Paper*, (4), 14-16.
- Chen, F. (2006) Brief Introduction of Anaerobic Reactors used in Pulp and Paper Wastewater Treatment (in Chinese). *China Pulp & Paper*, **25**(8), 27-30.
- Cheng, H.-l. (2004) The Application of Bioferric Process and Bio-iron Filling Process in Hard-degradation Organic Wastewater Treatment (in Chinese). *Environmental Technology*, (3), 30-31, 33.
- CPA (2006) *Almanac of China Paper Industry 2006 (in Chinese)*. China Light Industry Press.
- CPA (2009) *Almanac of China Paper Industry 2009*. China Light Industry Press.
- CPA (2010) The annual Report of China's Paper 2009 (in Chinese). *China Pulp & Paper Industry*, **31**(11), 8-18.
- CPA (2011) The annual Report of China's Paper 2010. *China Pulp & Paper Industry*, **32**(11), 8-19.
- Dai, Y.-z. (1995) Study on Recovering Lignin by Acidulating Alkaline Straw Pulp Effluent-Black Liquor (in Chinese). *Environmental Science and Technology*, (1), 40-42.
- Ding, X. & K.-f. Chen (2000) Comprehensive Treatment of Waste Water and Cleaning Production in Paper Industry (in Chinese). *Guangdong Pulp and Paper*, (6), 36-40.
- DWA (2011) Abwasser und Abfälle aus der Papierherstellung. *Merkblatt DWA-M 731*.
- Göttsching, L. H. (1992) *Papier in unserer Welt*. ECON Verlag, Düsseldorf, Wien, New York.
- Guo, M.-x. (2000) Abwasserbehandlung bei der Zellstoff- und Papierherstellung mit Altpapier als Rohstoff (Chinesisch). *China Water & Wastewater*, **16**(11), 23-25.
- H.Jung, I. Demel & B. Götz (2006) Wasser- und Abwasserstituation in der deutschen Papierindustrie - Ergebnisse der Wasserumfrage 2004. *Wochenblatt für Papierfabrikation 9 - 2006*, 478-481.
- H.Jung, C. Hentschke, J. Pongratz & B. Götz (2009) Wasser- und Abwassersituation in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie - Ergebnisse der Wasserumfrage 2007. *Wochenblatt für Papierfabrikation 6-7/2009*, 280-283.
- Hashimoto, S. & R. Sudo (1990) *New Activated Sludge Process (in Chinese)*. Publishing House of Academic Publications, Beijing.
- He, Y. (1998) *Anaerobe Abwasserbehandlung (in Chinese)*. China Light Industry Press.

-
- Hu, F.-p., Z.-w. Zhu, W.-m. Li, R.-s. Deng, H. He, Q. Huang & X.-t. Guan (2004) Application and Trend of Development of Sludge Thickening Technology in Municipal Wastewater Treatment Plant (in Chinese). *Journal of Chongqing Jianzhu University*, **26**(5), 124-127.
- Huang, L.-h., L.-m. Ma, B. Zhang & B. Gao (2007) Study on Promotion Mechanism of Fe Ion for Biofilm Formation on Suspended Carrier (in Chinese) [online]. [accessed 9 23]
- J.H.Bos, D. I., I. P. Veenstra, I. H. Verhoeven & I. P. D. d. Vos (1999) *Das Papierbuch: Handbuch der Papierherstellung*. ECA Pulp & Paper b.v.
- Jin, J.-h. & C.-h. Li (2005) Progress of Bio-chemical Treatment Technology about Pulping and Papermaking Wastewater (in Chinese). *West-China Exploration Engineering*, (2), 208-210.
- Kibat, D. K.-D. (2007) Gegenwärtiger Stand und Entwicklung des Holzeinsatzes in der Zellstoff- und Papierindustrie unter Berücksichtigung des Prinzips der Nachhaltigkeit. Der Verband Deutscher Papierfabriken e.V., Stuttgart.
- Kubatova, A., E. P., E. i., H. L. N. F. & S. V. (2001) PCB Congener selective biodegradation by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus* in contaminated Soil. *Chemosphere*, **43**(2), 207-215.
- Lei, L.-l. (2006) Micro-Electrolysis Treatment of eucalyptus CTMP effluent (in Chinese). *China Pulp & Paper Industry*, (3), 73-75.
- Li, B.-h. & W.-p. Cao (2007) Characteristic Compare of residual and chemical Sludge and combined Disposal (in Chinese). *Clean Coal Technology*, **13**(6), 82-84, 91.
- Li, J., X. Wu, F. Chen, B. Zhu, J. Guo & Z. Luan (2003) Effects of Fe(III) on floc Surface Properties and Bioflocculation of activated Sludge (in Chinese). *ACTA Scientiae Circumstantiae*, **23**(5), 582-585.
- Li, X.-p. & Z.-h. Chen (1999) Methods for Study Chromophores in Lignin during the Bleaching Process (in Chinese). *Transaction of China Pulp and Paper*, **14**, 115-120.
- Lin, Q.-y. (1999) Evaluation of Treatment Techniques for Black Liquor and Waste Water of Wheat Straw Pulping (in Chinese). *China Pulp & Paper*, (1), 50-55.
- Lin, Q.-y. (2003) Alkaline Pulping Water Pollution Control in China (in Chinese). *China Pulp & Paper*, **22**(9), 62-68.
- Lin, Q.-y. (2004) Overview of Wastewater Pollution Control for Paper Industry of China (in Chinese). *Collections of Papers for Chinese Water Pollution Control Technology and Equipment*.
- Liu, R.-p. (2006) Research on advanced Treatment of bleaching effluents from Straw Pulp Paper making process by hydrogen peroxide strengthened micro-electrolysis method (in Chinese). *Water & Wastewater Engineering*, (3), 73-75.
- Liu, X.-w. (2004) Treatment of the Effluent of Wheat Straw Pulping with Hydrolyzation/Oxidation Ditch Process (in Chinese). *China Pulp & Paper*, **23**(8), 44-46.

- Liu, Z.-x., R.-h. Huang & A.-m. Tian (2009) *Versuchsplanung und Datenverarbeitung (Chinesisch)*. Chemical Industry Press.
- Lu, Q., X.-r. Qian & H.-c. Li (2005) Status of Comprehensively Harnessing Black Liquor from Straw's Pulping (in Chinese). *Heilongjiang Pulp & Paper*, (2), 40-41.
- Luo, H. (2003) Süd-Nord-Wassertransferprojekt und die nachhaltigen Entwicklung der Wirtschaft der Shandong Provinz (Chinesisch). *Water Resources Development Research*, 3(2), 28-30.
- Meng, G., X.-b. Zou, Z.-g. Zheng, L.-j. Chen & B.-x. Pen (2002) Treatment of Wastewater from Cyaninedye Manufacture by Micro-Electrolytic red Uction-Oxidation System (in Chinese). *Photographic Science and Photochemistry*, 20(4), 303-312.
- MEP (2008) Handbuch über die Koeffizienten der Schmutzstofferzeugung und -Emission der Industrie zur ersten staatlichen Verschmutzungsquellebefragung (Chinesisch), Band 4 Kapitel 22: Zellstoff- und Papierherstellung. In M. o. E. P. o. t. P. s. R. o. C. (MEP) (ed.). Beijing.
- MEP (2009) Annual statistic Report on Enviroment in China 2008 (in Chinese).
- Milanova, E. & B.B.Sithole (1997) Acute Toxicity to Fish and Solution Stability of some Biocides used in the Pulp and Paper Industry. *Water Science and Technology*, 35(2-3), 373-380.
- Mo, L.-h., K.-f. Chen & Z.-x. Chen (2003) Progress in Wastewater Decolorizing Technology (in Chinese). *China Pulp & Paper*, 22(10), 53-56.
- Möbius, C. H. (2010) *Abwasser der Papier- und Zellstoffindustrie Biologische Reinigung von Abwässern aus der Erzeugung von Papier und Zellstoff*. Mitteilungen der Wilhelm-Ostwald-Gesellschaft.
- Möbius, C. H. (2011) Gewässerschutz und Abwasserreinigung.
- MWR (2009) China Water Resources Bulletin 2008. In T. M. o. W. R. o. t. P. s. r. o. China (ed.).
- NBSC (2011) China Statistical Database. National Bureau of Statistics of China.
- Ni, S.-q. (2007) Research of Flocculation-Anaerobic-Aerobic Biological Treatment in the Treatment of Straw Pulp gray Water (in Chinese). Shandong University.
- Pokhrel, D. & T.Viraraghavan (2004) Treatment of Pulp and Paper mill Wastewater - a Review. *Science of the Tatal Environment*, 333(1-3), 37-58.
- Qi, B.-q. & Z.-S. Wang (2000) Application of Biological Aerated Filter in Wastewater Treatment (in Chinese). *Water & Wastewater Engineering*, 26(10), 4-12.
- Resit, U. & B. D. Edwin (1991) Taguchi Approach to Design optimization for Quality and Cost: an Overview. *The Annual Conference of the International Society of Parametric Analysts*.
- Shandong (2003) Water Resources Bulletin 2003 in Shandong Province. In D. o. W. R. o. S. Province (ed.).

-
- Shao, J.-y. (2004) Entwicklung der modernen maschinellen Papierherstellung in China (in Chinese). *Jiangsu Paper*, (3), 23-26.
- Shi, Y.-q., L.-b. Ding, P. Li & G.-g. Fang (2001) New and Emerging Effluent Treatment Technologies for Fiber-Recycling Production Lines in China (in Chinese). *Journal of Chemical Industry of Forest Products*, **35**(4), 3-7.
- Sierra, R. (1990) The Role of Natural Wood Constituents on Anaerobic Treatment of Forest Industry Wastewaters. WAU, Netherland.
- Song, C., N. Lü & Y.-x. Luan (2009) On the Developing Mode of Sustainable Utilization of Water Resources and Circular Economy (in Chinese). *Journal of Shandong University of Technology (Social Sciences)*, **25**(6), 5-10.
- Su, Q., X.-s. Kang & Y.-l. Guan (2007) Practice on Straw Pulp Wastewater Treatment (in Chinese). *Water & Wastewater Engineering*, **33**(5), 63-65.
- Sun, J.-h., J.-l. Feng & R.-x. Sun (2005) Analysis of organic Pollutants in alkali straw pulp Papermaking Wastewater by GC-MS (in Chinese). *Environmental Monitoring in China*, **21**(1), 53-55.
- U.Hamm & L. Götsching (2002) Abwasserfreie Papierherstellung - Welche Vorteile sind zu erwarten? *Wochenblatt für Papierfabrikation 4 - 2002*, 229-235.
- VDP (2009) Ein Leistungsbericht: Papier 2009.
- Vidal, G. (2001) Molecular weight distribution of *Pinus radiata* kraft mill wastewater treated by anaerobic digest. *Bioresour Technology*, **77**(2), 183-191.
- Wang, X.-h. & S.-q. Guo (2008) Bemessungselemente von Biofilter in verschiedenen Applikation (Chinesisch). *Water & Wastewater Engineering*, **34**(11), 47-51.
- Wang, Y.-g. (2002) Research and Application of Micro-Electrolysis Technology to industrial Wastewater Treatment (in Chinese). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, (4), 69-73.
- Wang, Y., L.-x. Sheng, K. Li & H.-y. Sun (2008) Analysis of Present Situation of Water Resources and Countermeasures for Sustainable development in China (in Chinese). *Journal of Water Resources & Water Engineering*, **19**(3), 10-14.
- Wu, S.-b. (1999) The Principles of Advanced Chemical Oxidation Processes and their Application in Wastewater Treatment of Pulp and Paper Industry (in Chinese). *China Pulp & Paper*, (5), 43-49.
- Wu, S.-b. (2001) *Überwachung der Abwasserverschmutzung und Abwasserbehandlung in der Papierindustrie (Chinesisch)*. Chemical Industry Press, Beijing.
- Xiao, X.-y. (2004) Application of Micro-Electrolysis Method in Bleaching Effluent Discoloring (in Chinese). *China Pulp & Paper*, (6), 5-7.
- Yang, S.-h. & Q.-j. Liu (2007) *Paper Industry clear Produktion, Environmental Protection, Recycling (in Chinese)*. Chemical Industry Press, Beijing.
- Yang, X.-f. (2001) *Abwasserbehandlung bei der Zellstoff- und Papierherstellung (Chinesisch)*. Chemical Industry Press.

-
- Yin, J., X.-j. Tan, G.-p. Liao, J.-l. Zhai & G.-d. Liu (2003) Characteristics of Urban Sewage Sludge and Current Status of Treatment and Disposal in China (in Chinese). *China Water & Wastewater*, **19**(13), 21-24.
- Zhang, A.-l. & H.-y. Pan (2010) Oxidation Ditch Process using low-pressure Jet Aeration System for the Treatment of Washing/Bleaching Wastewater from a Reed Pulp Mill (in Chinese). *China Pulp & Paper*, **29**(10), 34-37.
- Zhang, L.-Q. & H. Ren (2002) Talking about Some Water Pollutant Treatment Techniques in Pulping and Papermaking Industry (in Chinese). *Sichuan Environment*, **21**(2), 67-69.
- Zhang, M.-Y. (2001) The Situation of China Paper Industry and Development Strategy (in Chinese). *Journal of Northeast University of Light Industry*, **19**(1), 5-9.
- Zhang, Z.-E. & C.-n. Xu (1995) Study on Mechanism of Purifying Wastewater Containing (in Chinese). *Shanghai Environmental Science*, **14**(10), 25-27, 30.
- Zhang, Z.-j. (2004) The Application and Research of Micro-Electrolysis Technology to industrial Wastewater Treatment (in Chinese). *Industrial Safety and environmental Protection*, (4), 8-10.
- Zhang, Z.-x., J.-z. Hu & Y. Lu (2003) The Test and Research of Application of microbial acidizing technology used in Lignin acidizing Separation to treat alkaline wheat straw Pulping Wastewater (in Chinese). *Henan Science*, **21**(6), 738-741.
- Zhao, Q.-l. & K. Hu (2009) Analyse des Energieverbrauchs der Schlammbehandlung auf Abwasserbehandlungsanlagen (Chinesisch). *Water & Wastewater Information*, (4), 15-20.
- Zhong, S.-m., D.-d. Wang & Y.-l. Dai (2008) Current Situation of Pollution Caused by Pulp and Paper Industry in China and the Suggestions of Environmental Policy (in Chinese). *Pollution Control Technology*, **21**(4), 1-4, 40.
- Zhou, C.-l., Z.-z. Jiang & Y.-z. Xu (2000) Technological Factors of Lignin Separated from Straw Pulp Black Liquor with Sulfuric Acid (in Chinese). *Journal of Northeast Forestry University*, **28**(1), 45-48.
- Zhou, L.-j., L.-j. Wang & F.-s. Chen (2005) Eigenschaften des Talkums und dessen Funktion bei der Papierproduktion (Chinesisch). *South West Pulp and Paper*, **34**(6), 32-33.
- Zhou, P.-g. (2001) Application and Development for micro-Electrolysis Technology (in Chinese). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, (4), 18-24.
- Zhu, Y.-c. (2001) Study on the Reaction materials for Micro-Electrolysis Treatment of Wastewater (in Chinese). *Membrane Science and Technology*, (4), 56-60.
- Zippel, F. (1999) *Wasserhaushalt von Papierfabriken*. Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main.

11 Anhang

11.1 Anhang zu Kapitel 1

Tabelle A 1- 1: Grenzwerte von Abwässern aus Papierfabriken mit Zellstoff aus Stroh [DB37/336-2003]. (gültig für den Zeitraum ab 01.01.2010)

		holzfreie Zellstoffe, ungebleicht	holzfreie Zellstoffe, gebleicht
Mengen [m ³ /t Zellstoff]		100	150
BSB ₅	[kg/t Zellstoff]	3	4,5
	[mg/L]	30	30
CSB	[kg/t Zellstoff]	10	15
	[mg/L]	120	120
TS	[kg/t Zellstoff]	7	10,5
	[mg/L]	70	70
AOX	[kg/t Zellstoff]	-	-
	[mg/L]	1,8	12
Färbung	-	50	50
pH	-	6-9	6- 9
Anmerkung: a) gültig für die Zellstoffherstellung oder Zellstoffherstellung und Papierproduktion integriert b) Zellstoff aus Stroh inklusive Zellstoff aus Schilf, Gras usw. c) Mischprobe: Arbeitstakt < 8 Stunden, alle 2 Stunden eine Stichprobe, proportional Probenahme; Arbeitstakt > 8 Stunden, alle 4 Stunden eine Stichprobe, proportional Probenahme.			

Tabelle A 1- 2: Grenzwerte von Abwässern aus Zellstoff- und Papierhersteller [GB3544-2008]

	Grenzwert		
	Zellstoffhersteller	gemeinsame Zellstoff- und Papierherstellung	Papierherstellung
pH-Wert	6-9	6-9	6-9
Färbung (X-Faktor)	50	50	50
TS (mg/L)	50	50	50
BSB ₅ (mg/L)	20	20	20
CSB _{cr} (mg/L)	100	90	80
NH ₄ -N (mg/L)	12	8	8
N _{gesamt} (mg/L)	15	12	12
P _{gesamt} (mg/L)	0,8	0,8	0,8
AOX (mg/L)	12	12	12
Dioxin (pgTEQ/L)	30	30	30
Mengen [m ³ /t Zellstoff]	50	40	20

Anmerkung:

- gültig ab 01. August 2008 für neu gebaute Papierfabriken, gültig ab 01. Juli. 2011 für bestehende Papierfabriken
- AOX und Dioxin gültig für die Zellstoffherstellung oder integrierte Zellstoff- und Papierherstellung mit Bleiche
- Zellstoff bedeutet trockener Zellstoff
- der spezifische Abwasseranfall der gemeinsamen Zellstoff- und Papierherstellung wird mit dem gesamten Zellstoff (eigene Produktion und gekaufte Menge) berechnet
- eigen erzeugter Zellstoff aus Altpapier, welche mehr als 80 % des gesamten Zellstoffverbrauchs betragen, dürfen den spezifischen Abwasseranfall von 20 m³/t Zellstoff nicht überschreiten
- eigen erzeugter gebleichter holzfreier Zellstoff, welcher mehr als 60 % des gesamten Zellstoffverbrauchs beträgt, dürfen den spezifische Abwasseranfall von 60 m³/t Zellstoff nicht überschreiten
- 24 Stunden Mischprobe; Probenahmestelle für AOX und Dioxin: Ablauf des Produktionsprozesses

11.2 Anhang zu Kapitel 5

Tabelle A 5- 1: Zulaufparameter der halbtechnische Versuchsanlage

Parameter		BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB (mg/L)	BR	1.804- 3.060	1.805- 2.895	1.247- 2.089	1.200- 1.663	924- 1.309	886- 1.163	870- 1.023	826- 1.285	1.179- 1.736
	MT	2.300	2.326	1.663	1.352	1.163	996	945	1.111	1.425
CSB _{gelöst} (mg/L)	BR		616- 841	543- 905	711- 893	670- 769	569- 714	608- 679	615- 736	736- 1.057
	MT		719	742	796	728	643	638	683	868
CSB _{gelöst} /CSB	MT		0,309	0,446	0,589	0,626	0,646	0,675	0,615	0,609
BSB ₅ (mg/L)	BR	270- 580	380- 540	420- 640	440- 460	210- 380	250- 310	230- 300	255- 380	370- 495
	MT	444	438	495	454	324	278	270	310	413
BSB ₅ /CSB (-)	MT	0,193	0,188	0,298	0,336	0,279	0,279	0,286	0,279	0,290
TS (mg/L)	BR		1.245- 1.926	806- 1.596	465- 949	513- 827	370- 608	405- 640	546- 730	680- 944
	MT		1.607	1.158	697	632	483	517	655	786
Färbung (X-Faktor)	BR	70- 100	320- 500	140- 380	120- 150	120- 180	75- 140	90- 140	100- 150	100- 210
	MT	84	445	269	138	148	108	108	128	143

Anmerkung:

BR ----- Abkürzung für Bereich, Datenbereich;

MT ----- Abkürzung für Mittelwert;

BP x ----- BP x bedeutet Betriebsphase x, x = 1, 2, 3 bis 9; z.B. BP 1 bedeutet Betriebsphase 1, usw;

BSB₅/CSB ----- Abkürzung für BSB₅/CSB-Verhältnisse;

CSB_{gelöst}/CSB --- Abkürzung für CSB_{gelöst}/CSB-Verhältnisse.

Tabelle A 5- 2: Abwasserparameter des Zulaufs und des Ablaufs der Vorklärung

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB (mg/L)	ZU	BR	1.804- 3.060	1.805- 2895	1.247- 2.089	1.200- 1.663	924- 1.309	886- 1.163	870- 1.023	826- 1.285	1.179- 1.736
		MT	2.300	2.326	1.663	1.352	1.163	996	945	1.111	1.425
	AB	BR	935- 1.590	1040- 1.732	813- 1.324	846- 1.297	807- 1.107	783- 930	638- 803	603- 829	823- 1.113
		MT	1.185	1.355	1.073	1.023	977	858	716	752	954
	WG (%)		48,48	41,75	35,48	24,33	15,99	13,86	24,23	32,31	33,05
CSB _{gelöst} (mg/L)	ZU	BR		616- 841	543- 905	711- 893	670- 769	569- 714	608- 679	615- 736	736- 1.057
		MT		719	742	796	728	643	638	683	868
	AB	BR		507- 800	490- 706	582- 679	543- 671	493- 569	520- 580	540- 634	630- 792
		MT		633	613	639	625	541	546	591	693
	WG (%)			11,96	17,39	19,72	14,15	15,86	14,42	13,47	20,16
CSB _{gelöst} /CSB (-)	ZU	MT		0,309	0,446	0,589	0,626	0,646	0,675	0,615	0,609
	AB	MT		0,467	0,571	0,625	0,640	0,631	0,763	0,786	0,726
	WG (%)			33,83	21,89	5,76	2,19	-2,32	14,12	21,76	16,12
BSB ₅ (mg/L)	ZU	BR	270- 580	380- 540	420- 640	440- 460	210- 380	250- 310	230- 300	255- 380	370- 495
		MT	444	438	495	454	324	278	270	310	413
	AB	BR	210- 350	320- 420	310- 410	310- 400	150- 300	225- 270	210- 250	190- 265	240- 370
		MT	270	381	370	354	246	243	230	220	292
	WG (%)		39,19	13,01	25,25	22,03	24,07	12,59	14,82	29,03	29,30
BSB ₅ / CSB (-)	ZU	MT	0,193	0,188	0,298	0,336	0,279	0,279	0,286	0,279	0,290
	AB	MT	0,228	0,281	0,345	0,346	0,252	0,284	0,321	0,292	0,306
	WG (%)		3,50	33,10	13,62	2,89	-9,68	1,76	10,90	4,45	5,23

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
TS (mg/L)	ZU	BR		1.245- 1.926	806- 1.596	465- 949	513- 827	370- 608	405- 640	546- 730	680- 944
		MT		1.607	1.158	697	632	483	517	655	786
	AB	BR		421- 646	321- 569	387- 613	417- 617	271- 508	355- 486	390- 485	481- 668
		MT		508	462	471	522	386	401	443	547
	WG (%)			68,39	60,10	32,43	17,41	20,09	22,44	32,37	30,41
Färbung (X- Faktor)	ZU	BR	70- 100	320- 500	140- 380	120- 150	120- 180	75- 140	90- 140	100- 150	100- 210
		MT	84	445	269	138	148	108	108	128	143
	AB	BR	50-70	240- 400	80-300	100- 125	80- 140	64- 120	80- 100	80-120	80-170
		MT	59	336	208	113	115	86	87	99	117
	WG (%)		29,76	24,49	22,68	18,12	22,30	20,37	19,44	22,66	18,18

Anmerkung:

ZU ----- Abkürzung für Zulauf;

AB ----- Abkürzung für Ablauf;

WG ----- Abkürzung für Wirkungsgrad (%).

Tabelle A 5- 3: Abwasserparameter des Zulaufs und Ablaufs des MEVs

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB (mg/L)	ZU	BR	935- 1.590	1.040- 1.732	813- 1.324	846- 1.297	807- 1.107	783- 930	638- 803	603- 829	823- 1.113
		MT	1.185	1.355	1.073	1.023	977	858	716	752	954
	AB	BR	410- 876	307- 587	353- 676	509- 749	396- 606	373- 486	323- 446	318- 439	315- 457
		MT	647	414	480	642	468	435	372	376	400
	WG (%)			26,08	69,45	55,27	37,24	52,10	49,30	48,05	50,00
CSB _{gelöst} (mg/L)	ZU	BR		507- 800	490- 706	582- 679	543- 671	493- 569	520- 580	540- 634	630- 792
		MT		633	613	639	625	541	546	591	693
	AB	BR		219- 442	239- 428	382- 558	298- 402	237- 301	245- 310	270- 338	276- 368
		MT		292	320	458	347	269	285	302	327
	WG (%)				53,87	47,80	28,33	44,48	50,28	47,80	48,90
CSB _{gelöst} / CSB (-)	ZU	MT		0,467	0,571	0,625	0,640	0,631	0,763	0,786	0,726
	AB	MT		0,705	0,667	0,713	0,742	0,618	0,766	0,803	0,818
	WG (%)				33,76	14,39	12,34	13,75	-2,06	0,39	2,12
BSB ₅ (mg/L)	ZU	BR	210- 350	320- 420	310- 410	310- 400	150- 300	225- 270	210- 250	190- 265	240- 370
		MT	270	381	370	354	246	243	230	220	292
	AB	BR	175- 260	40- 140	100- 260	180- 310	120- 230	125- 155	130- 180	125- 160	140- 160
		MT	206	118	183	250	160	143	155	138	153
	WG (%)			23,70	69,03	50,54	29,38	34,96	41,15	32,61	37,37
BSB ₅ /CSB (-)	ZU	MT	0,228	0,281	0,345	0,346	0,252	0,284	0,321	0,292	0,306
	AB	MT	0,318	0,284	0,382	0,389	0,342	0,330	0,417	0,368	0,383
	WG (%)			28,30	1,06	9,69	11,05	26,32	13,94	23,02	20,65

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
TS (mg/L)	ZU	BR		421-646	321-569	387-613	417-617	271-508	355-486	390-485	481-668
		MT		508	462	471	522	386	401	443	547
	AB	BR		162-294	114-245	224-361	257-402	124-284	180-311	283-340	286-403
		MT		213	181	293	346	205	235	310	323
	WG (%)			58,07	60,82	37,79	33,72	46,89	41,40	30,02	40,95
Färbung (X-Faktor)	ZU	BR	50-70	240-400	80-300	100-125	80-140	64-120	80-100	80-120	80-170
		MT	59	336	208	113	115	86	87	99	117
	AB	BR	15-60	140-240	45-150	70-90	70-90	45-85	60-80	60-85	50-80
		MT	38	189	111	79	77	61	69	70	67
	WG (%)			35,59	43,75	46,63	30,09	33,04	29,07	20,69	29,29

Tabelle A 5- 4: Abwasserparameter des Zulaufs und Ablaufs der Hochlastbelebung

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB (mg/L)	ZU	BR	410-876	307-587	353-676	509-749	396-606	373-486	323-446	318-439	315-457
		MT	647	414	480	642	468	435	372	376	400
	AB	BR	185-576	196-293	147-379	155-460	158-348	168-275	192-242	173-245	161-276
		MT	410	232	218	237	247	227	216	207	212
	WG (%)			36,63	43,96	54,58	63,08	47,22	47,82	41,94	44,95
CSB _{gelöst} (mg/L)	ZU	BR		219-442	239-428	382-558	298-402	237-301	245-310	270-338	276-368
		MT		292	320	458	347	269	285	302	327
	AB	BR		162-240	125-216	155-205	118-179	114-156	132-161	140-160	128-177
		MT		194	174	180	154	137	145	148	148
	WG (%)			33,56	45,63	60,70	55,62	49,07	49,12	50,99	54,74

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB _{gelöst} / CSB (-)	ZU	MT		0,705	0,667	0,713	0,742	0,618	0,766	0,803	0,818
	AB	MT		0,836	0,798	0,760	0,624	0,604	0,671	0,715	0,698
	WG (%)			15,67	16,42	6,18	-15,90	-2,27	-19,45	-10,96	-14,67
BSB ₅ (mg/L)	ZU	BR	175-260	40-140	100-260	180-310	120-230	125-155	130-180	125-160	140-160
		MT	206	118	183	250	160	143	155	138	153
	AB	BR	10-130	0-46	5-95	15-40	20-55	25-35	15-25	20-25	20-30
		MT	90	16	32	25	29	28	20	22	25
	WG (%)			56,31	86,44	82,51	90,00	81,88	80,42	87,10	84,06
BSB ₅ / CSB (-)	ZU	MT	0,318	0,284	0,382	0,389	0,342	0,330	0,417	0,368	0,383
	AB	MT	0,219	0,068	0,144	0,106	0,117	0,121	0,093	0,105	0,118
	RG (%)			9,90	76,06	62,30	72,75	65,79	63,33	77,70	71,47
TS (mg/L)	ZU	BR		162-294	114-245	224-361	257-402	124-284	180-311	283-340	286-403
		MT		213	181	293	346	205	235	310	323
	AB	BR		79-165	62-155	34-123	14-57	16-68	26-67	26-48	40-60
		MT		131	102	63	37	37	42	38	47
	WG (%)			38,50	43,65	78,50	89,31	81,95	82,13	87,74	85,45
Färbung (X-Faktor)	ZU	BR	15-60	140-240	45-150	70-90	70-90	45-85	60-80	60-85	50-80
		MT	38	189	111	79	77	61	69	70	67
	AB	BR	10-40	45-160	40-110	24-40	30-70	35-55	40-55	30-45	30-50
		MT	28	85	66	32	40	45	48	38	38
	WG (%)			26,32	55,03	40,54	59,49	48,05	26,23	30,43	45,71

Anmerkung:

RG ----- Verkürzung für Reduktionsgrad (%).

Tabelle A 5- 5: Abwasserparameter des Zulaufs und Ablaufs der Biofilter I

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB (mg/L)	ZU	BR	185-576	196-293	147-379	155-460	158-348	168-275	192-242	173-245	161-276
		MT	410	232	218	237	247	227	216	207	212
	AB	BR	117-294	145* - 217	117-185	112-265	98# - 274	112-187	123-204	112-187	102-176
		MT	184	180	160	176	144	141	164	155	138
	WG (%)			55,12	22,41	26,61	29,54	41,70	37,89	24,07	25,12
CSB _{gelöst} (mg/L)	ZU	BR		162-240	125-216	155-205	118-179	114-156	132-161	140-160	128-177
		MT		194	174	180	154	137	145	148	148
	AB	BR		154* - 204	112-183	104-185	99# - 208	99-120	106-135	105-131	102-128
		MT		177	157	158	136	108	118	121	118
	WG (%)				8,76	9,77	12,22	11,69	21,17	18,62	18,24
CSB _{gelöst} / CSB (-)	ZU	MT		0,836	0,798	0,760	0,624	0,604	0,671	0,715	0,698
	AB	MT		0,983	0,981	0,898	0,944	0,766	0,720	0,781	0,855
	WG (%)				14,95	18,65	15,37	33,90	21,15	6,81	8,45
BSB ₅ (mg/L)	ZU	BR	10-130	0-46	5-95	15-40	20-55	25-35	15-25	20-25	20-30
		MT	90	16	32	25	29	28	20	22	25
	AB	BR	5-46	0-22	4-24	4-20	8-18	6-14	6-16	8-15	10-15
		MT	26	7	12	11	13	10	11	11	13
	WG (%)			71,11	56,25	62,50	56,00	55,17	64,29	45,00	50,00
BSB ₅ / CSB (-)	ZU	MT	0,219	0,068	0,144	0,106	0,117	0,121	0,093	0,105	0,118
	AB	MT	0,139	0,040	0,077	0,061	0,092	0,073	0,067	0,071	0,096
	RG (%)			36,53	41,18	46,53	42,45	21,37	39,67	27,96	32,38

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9	
TS (mg/L)	ZU	BR		79-165	62-155	34-123	14-57	16-68	26-67	26-48	40-60	
		MT		131	102	63	37	37	42	38	47	
	AB	BR		21-65	22-100	10-40	4-24	6-26	8-31	8-25	12-20	
		MT		49	44	19	14	13	18	17	17	
	WG (%)				62,60	56,86	69,84	62,16	64,87	57,14	55,26	63,83
Färbung (X-Faktor)	ZU	BR	10-40	45-160	40-110	24-40	30-70	35-55	40-55	30-45	30-50	
		MT	28	85	66	32	40	45	48	38	38	
	AB	BR	5-15	35-120	15-70	16-32	15-40	20-30	20-30	15-30	15-30	
		MT	11	63	37	23	22	25	25	22	21	
	WG (%)			60,71	25,88	43,94	28,13	45,00	44,44	47,92	42,11	44,74

Anmerkung:

* ----- sind nicht gleich Probe und nicht in gleich Tag;

----- sind fast keine Unterschied, in normalen Messfehlerbereich.

Tabelle A 5- 6: Abwasserparameter des Zulaufs und des Ablaufs des UASB-Reaktors

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB (mg/L)	ZU	BR	410-876	307-587	353-676	509-749	396-606	373-486	323-446	318-439	315-457
		MT	647	414	480	642	468	435	372	376	400
	AB	BR	293-786	302-412	276-478	276-531	205-452	206-403	228-372	195-328	262-370
		MT	608	354	372	353	328	292	294	263	320
	WG (%)		6,03	14,45	22,50	45,02	29,92	32,87	20,97	30,05	20,00
CSB _{gelöst} (mg/L)	ZU	BR		219-442	239-428	382-558	298-402	237-301	245-310	270-338	276-368
		MT		292	320	458	347	269	285	302	327
	AB	BR		181-264	233-272	203-373	165-319	175-258	183-227	173-230	203-299
		MT		207	249	268	254	210	205	202	247
	WG (%)			29,11	22,19	41,49	26,80	21,93	28,07	33,11	24,47
CSB _{gelöst} / CSB (-)	ZU	MT		0,705	0,667	0,713	0,742	0,618	0,766	0,803	0,818
	AB	MT		0,585	0,669	0,759	0,774	0,719	0,697	0,768	0,772
	WG (%)			-17,02	0,30	6,06	4,13	14,05	-9,01	-4,36	-5,62
BSB ₅ (mg/L)	ZU	BR	175-260	40-140	100-260	180-310	120-230	125-155	130-180	125-160	140-160
		MT	206	118	183	250	160	143	155	138	153
	AB	BR	210-280	130-240	125-255	130-190	80-180	100-130	110-165	95-135	125-155
		MT	244	185	206	171	130	118	134	110	137
	WG (%)		-15,57	-36,22	-11,17	31,60	18,75	17,48	13,55	20,29	10,46
BSB ₅ /CSB (-)	ZU	MT	0,318	0,284	0,382	0,389	0,342	0,330	0,417	0,368	0,383
	AB	MT	0,401	0,523	0,554	0,484	0,397	0,405	0,455	0,418	0,427
	WG (%)		20,70	45,70	31,05	19,63	13,85	18,52	8,35	11,96	10,30

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
TS (mg/L)	ZU	BR		162-294	114-245	224-361	257-402	124-284	180-311	283-340	286-403
		MT		213	181	293	346	205	235	310	323
	AB	BR		162-342	51-167	104-321	77-210	66-205	108-233	106-191	108-217
		MT		253	118	170	155	107	155	150	163
	WG (%)			15,81	34,81	41,98	55,20	47,80	34,04	51,61	49,54
Färbung (X-Faktor)	ZU	BR	15-60	140-240	45-150	70-90	70-90	45-85	60-80	60-85	50-80
		MT	38	189	111	79	77	61	69	70	67
	AB	BR	20-40	120-600	40-180	45-70	35-90	40-70	50-70	50-80	50-75
		MT	31	207	86	59	66	58	59	66	65
	WG (%)		18,42	-8,70	22,52	12,66	14,29	4,92	14,49	5,71	2,99

Tabelle A 5- 7: Abwasserparameter des Zulaufs und des Ablaufs der Biofilter II

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB (mg/L)	ZU	BR	293-786	302-412	276-478	276-531	205-452	206-403	228-372	195-328	262-370
		MT	608	354	372	353	328	292	294	263	320
	AB	BR	109-343	205-305	167-331	183-285	105*-225	148-215	199-265	140-207	150*-260
		MT	203	268	239	238	175	182	226	174	201
	WG (%)		66,61	24,29	35,75	32,58	46,65	37,67	23,13	33,84	37,19
CSB _{gelöst} (mg/L)	ZU	BR		181-264	233-272	203-373	165-319	175-258	183-227	173-230	203-299
		MT		207	249	268	254	210	205	202	247
	AB	BR		169-248	148-251	173-240	128*-171	122-179	167-191	136-157	155*-214
		MT		201	204	213	148	147	179	150	173
	WG (%)			2,90	18,07	20,52	41,73	30,00	12,68	25,74	29,96

Parameter			BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
CSB _{gelöst} / CSB (-)	ZU	MT		0,585	0,669	0,759	0,774	0,719	0,697	0,768	0,772
	AB	MT		0,750	0,854	0,895	0,846	0,808	0,792	0,862	0,861
	WG (%)			22,00	21,66	15,20	8,51	11,02	12,00	10,90	10,34
BSB ₅ (mg/L)	ZU	BR	210-280	130-240	125-255	130-190	80-180	100-130	110-165	95-135	125-155
		MT	244	185	206	171	130	118	134	110	137
	AB	BR	15-60	2-95	20-75	35-70	20-35	25-55	40-55	30-40	30-40
		MT	36	37	48	42	27	35	48	33	33
	WG (%)			85,25	80,00	76,70	75,44	79,23	70,34	64,18	70,00
BSB ₅ /CSB (-)	ZU	MT	0,401	0,523	0,554	0,484	0,397	0,405	0,455	0,418	0,427
	AB	MT	0,175	0,139	0,202	0,176	0,154	0,192	0,211	0,192	0,166
	RG (%)			56,36	73,42	63,54	63,64	61,21	52,59	53,63	54,07
TS (mg/L)	ZU	BR		162-342	51-167	104-321	77-210	66-205	108-233	106-191	108-217
		MT		253	118	170	155	107	155	150	163
	AB	BR		79-178	21-118	42-88	21-72	20-80	22-60	20-55	40-70
		MT		121	67	59	47	37	41	39	56
	WG (%)			52,17	43,22	65,29	69,68	65,42	73,55	74,00	65,64
Färbung (X-Faktor)	ZU	BR	20-40	120-600	40-180	45-70	35-90	40-70	50-70	50-80	50-75
		MT	31	207	86	59	66	58	59	66	65
	AB	BR	5-20	45-150	30-100	30-40	25-45	20-36	25-40	20-45	30-45
		MT	12	91	53	34	33	30	31	35	36
	WG (%)			61,29	56,04	38,37	42,37	50,00	48,28	47,46	46,97

Anmerkung:

* ----- sind nicht gleich Probe und nicht in gleich Tag.

In der Schriftenreihe IWAR sind erschienen:

WAR 1	Brunnenalterung Wassertechnisches Seminar am 13.10.1978, TH Darmstadt, 1980	10,30 €
WAR 2	Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. Günther Rincke. TH Darmstadt, 1979	vergriffen
WAR 3	Gniodorsch, Lothar Georg: Ein Beitrag über den Einfluß der in Abhängigkeit von der verfahrensmäßigen Durchführung der biologischen Abwasserreinigung bedingten Schlammeigenschaften auf die Schlammmentwässerung und anschließende Verbrennung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1979	vergriffen
WAR 4	Grundwassergewinnung mittels Filterbrunnen. 2. Wassertechnisches Seminar am 11.04.1980, TH Darmstadt, 1981	vergriffen
WAR 5	Rudolph, Karl-Ulrich: Die mehrdimensionale Bilanzrechnung als Entscheidungsmodell der Wassergütwirtschaft. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1980	vergriffen
WAR 6	Hantke, Hartmut: Vergleichende Bewertung von Anlagen zur Grundwasseranreicherung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1981	vergriffen
WAR 7	Riegler, Günther: Eine Verfahrensgegenüberstellung von Varianten zur Klärschlammstabilisierung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1981	vergriffen
WAR 8	Technisch-wissenschaftliche Grundlagen für Wasserrechtsverfahren in der öffentlichen Wasserversorgung. 3. Wassertechnisches Seminar am 05.und 06.03.1981, TH Darmstadt, 1982	25,60 €
WAR 9	Geruchsemissionen aus Abwasseranlagen. 4. Wassertechnisches Seminar am 15.10.1981, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 10	Stadtplanung und Siedlungswasserwirtschaft in Entwicklungsländern.- Aspekte der Projektdurchführung. Vorträge in den Jahren 1980 - 1981. TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 11	Hierse, Wilfried: Untersuchungen über das Verhalten phosphathaltiger Schlämme unter anaeroben Bedingungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen

WAR 12	Gossel, Hans: Untersuchungen zum Verhalten von Belebungsanlagen bei Stoßbelastungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 13	Hanel, Robert: Der Sauerstoffeintrag und seine Messung beim Belebungsverfahren unter besonderer Beachtung der Viskosität und Oberflächenspannung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 14	Cichorowski, Georg: Regionale Differenzierung in der Gewässergütwirtschaft. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	23,-- €
WAR 15	Schreiner Horst: Stofftausch zwischen Sediment und Wasserkörper in gestauten Fließgewässern. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	25,60 €
WAR 16	Grundwasserbewirtschaftung - Grundwassermodelle, Grundwasseranreicherung. 5. Wassertechnisches Seminar am 08.10.1982, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 17	Rüthrich, Wulf: Abhängigkeit des Verhaltens der Wohnbevölkerung von Verkehrsimmissionen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 18	Hill, Stefan: Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen Porenverstopfung und Filterwiderstand mittels Tracermessungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1983	25,60 €
WAR 19	Kaltenbrunner, Helmut: Wasserwirtschaftliche Auswirkungen der Kühlverfahren von Kraftwerken und von Abwärmeeinleitungen in Fließgewässern. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1983	25,60 €
WAR 20	Roeles, Gerd: Auswirkungen von Müllverbrennungsanlagen auf die Standortumgebung - Analyse der Wahrnehmungen von Störungen und Belästigungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 21	Niehoff, Hans-Hermann: Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit vorwiegend biologischen Verfahrensschritten unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasseranreicherung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1983	vergriffen

WAR 22	Biologische Verfahren in der Wasseraufbereitung. 6. Wassertechnisches Seminar am 06.04.1984, TH Darmstadt, 1985	vergriffen
WAR 23	Optimierung der Belüftung und Energieeinsparung in der Abwassertechnik durch Einsatz neuer Belüftungssysteme. 7. Wassertechnisches Seminar am 16.11.1984, TH Darmstadt, 1985	vergriffen
WAR 24	Wasserverteilung und Wasserverluste. 8. Wassertechnisches Seminar am 30.05.1985, TH Darmstadt, 1985	vergriffen
WAR 25	Professor Dr. rer. nat. Wolters zum Gedächtnis - 1. Januar 1929 bis 26. Februar 1985. Beiträge von Kollegen, Schülern und Freunden. TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 26	Naturnahe Abwasserbehandlungsverfahren im Leistungsvergleich - Pflanzenkläranlagen und Abwasserteiche. 9. Wassertechnisches Seminar am 07.11.1985, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 27	Heuser, Ernst-Erich: Gefährdungspotentiale und Schutzstrategien für die Grundwasser- vorkommen in der Bundesrepublik Deutschland. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 28	Rohrleitungen und Armaturen in der Wasserversorgung. 10. Wassertechnisches Seminar am 24.04.1986, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 29	Bau, Kurt: Rationeller Einsatz der aerob-thermophilen Stabilisierung durch Rohschlamm-Vorentwässerung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 30	Wehenpohl, Günther: Selbsthilfe und Partizipation bei siedlungswasserwirtschaftlichen Maßnahmen in Entwicklungsländern - Grenzen und Möglichkeiten in städtischen Gebieten unterer Einkommenschichten. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1987	vergriffen
WAR 31	Stickstoffentfernung bei der Abwasserreinigung - Nitrifikation und Denitrifikation. 11. Wassertechnisches Seminar am 13.11.1986, TH Darmstadt, 1987	vergriffen

WAR 32	Neuere Erkenntnisse beim Bau und Betrieb von Vertikalfilterbrunnen. 12. Wassertechnisches Seminar am 14.05.1987, TH Darmstadt, 1987	vergriffen
WAR 33	Ist die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung nutzbringende Düngung oder preiswerte Abfallbeseitigung? Standpunkte und Argumente. 13. Wassertechnisches Seminar am 12.11.1987, TH Darmstadt, 1988	vergriffen
WAR 34	Automatisierung in der Wasserversorgung - auch für kleinere Unternehmen 14. Wassertechnisches Seminar am 09.06.1988, TH Darmstadt, 1988	33,20 €
WAR 35	Erkundung und Bewertung von Altlasten-Kriterien und Untersuchungsprogrammen. 15. Wassertechnisches Seminar am 12.10.1988, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 36	Bestimmung des Sauerstoffzufuhrvermögens von Belüftungssystemen in Reinwasser und unter Betriebsbedingungen. Workshop am 15. u. 16.03.1988, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 37	Belüftungssysteme in der Abwassertechnik - Fortschritte und Perspektiven. 16. Wassertechnisches Seminar am 10.11.1988, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 38	Farinha, Joao António Muralha Ribeiro: Die stufenweise Versorgung mit Anlagen der Technischen Infrastruktur in Abhängigkeit von der Entwicklung der sozioökonomischen Verhält- nisse der Bevölkerung - dargestellt am Beispiel der Bairros Clandestinos der Region Lissabon. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 39	Sicherstellung der Trinkwasserversorgung Maßnahmen und Strategien für einen wirksamen Grundwasserschutz zur langfristigen Erhaltung der Grundwassergewinnung. 17. Wassertechnisches Seminar am 01.06.1989, TH Darmstadt, 1989	33,20 €
WAR 40	Regenwassernutzung in privaten und öffentlichen Gebäuden -Qualitative und quantitative Aspekte, technische Anlagen. Studie für den Hessischen Minister für Umwelt und Reaktorsicherheit. TH Darmstadt, 1981	vergriffen

WAR 41	Folgenutzen kontaminierter Betriebsflächen unter besonderer Berücksichtigung der Sanierungsgrenzen. 18. Wassertechnisches Seminar am 11.10.1989, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 42	Privatisierung öffentlicher Abwasseranlagen - Ein Gebot der Stunde? 19. Wassertechnisches Seminar am 09.11.1989, TH Darmstadt, 1989	30,70 €
WAR 43	Pöpel, H. Johannes; Joachim Glasenapp; Holger Scheer: Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen zur Stickstoff- elimination. Gutachten für das Hess. Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit. TH Darmstadt, 1990	35,80 €
WAR 44	Abfallentsorgung Hessen. Standpunkte - Gegensätze – Perspektiven. Abfallwirtschaftliches Symposium am 31.10.1989, TH Darmstadt, 1990	30,70 €
WAR 45	Brettschneider, Uwe: Die Bedeutung von Sulfaten in der Siedlungswasserwirtschaft und ihre Entfernung durch Desulfurikation. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1990	vergriffen
WAR 46	Grabenlose Verlegung und Erneuerung von nicht begehbaren Leitungen - Verfahren, Anwendungsgrenzen, Erfahrungen und Perspektiven. 20. Wassertechnisches Seminar am 29.03.1990, TH Darmstadt, 1990	35,80 €
WAR 47	Härtel, Lutz: Modellansätze zur dynamischen Simulation des Belebtschlamm- verfahrens. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1990	vergriffen
WAR 48	Pflanzenkläranlagen - besser als ihr Ruf? 21. Wassertechnisches Seminar am 18.09.1990, TH Darmstadt, 1990	vergriffen
WAR 49	Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) in der Wasserwirtschaft - administrativer Wildwuchs oder ökologische Keule? Dokumentation der Beiträge zum Interdisziplinären Kolloquium am 23.02.1990 und zum Sachverständigengespräch am 23.02.1990, TH Darmstadt, 1991	vergriffen
WAR 50	UVP in der abfallwirtschaftlichen Planung. 22. Wassertechnisches Seminar am 18.10.1990, TH Darmstadt, 1991	vergriffen

WAR 51	Biologische und chemische Phosphatelimination - Technische Möglichkeiten und Grenzen. 23. Wassertechnisches Seminar am 15.11.1990, TH Darmstadt, 1991	35,80 €
WAR 52	Pöpel, H. Johannes; Tankred Börner: Wurzelraum-Modellanlage Hofgeismar-Beberbeck - Pilotprojekt des Landes Hessen. Gutachten für das Hess. Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit. TH Darmstadt, 1991	30,70 €
WAR 53	Wagner, Martin: Einfluß oberflächenaktiver Substanzen auf Stoffaustauschmechanismen und Sauerstoffeintrag. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1991	35,80 €
WAR 54	Belüftungssysteme in der Abwassertechnik 1991 - Fortschritte und Perspektiven. 1. gemeinsames Abwassertechnisches Seminar mit der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 11. und 12.04. 1991 in Weimar, TH Darmstadt, 1991	30,70 €
WAR 55	Neuere gesetzliche Anforderungen und moderne technische Lösungen zur Sicherung der Wasserversorgung - Erkennen, Vermeiden und Beseitigen von Schadstoffen. 24. Wassertechnisches Seminar am 16.05.1991 TH Darmstadt, 1991	vergriffen
WAR 56	Zhang, Jiansan: Energiebilanzierung anaerob-mesophiler Stabilisierungsanlagen mit vorgeschalteter aerob-thermophiler Stufe. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1991	vergriffen
WAR 57	Glaserapp, Joachim: Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit von Verfahrensvarianten zur Stickstoffelimination beim Belebtschlammverfahren. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 58	Börner, Tankred: Einflußfaktoren für die Leistungsfähigkeit von Pflanzenkläranlagen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 59	Erzmann, Michael: Untersuchungen zur biologischen Elimination von chlorierten Lösemitteln aus Abwasser. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	35,80 €
WAR 60	Erfassung und Sanierung schadhafter Abwasserkanäle. 26. Wassertechnisches Seminar am 28.11.1991, TH Darmstadt, 1992	35,80 €

WAR 61	Realisierung von Entsorgungsanlagen Umsetzungsprobleme und Lösungsansätze aus planerischer, verwaltungsrechtlicher und politischer Sicht. 25. Wassertechnisches Seminar am 07.11.1991, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 62	Koziol, Matthias: Umwelteffekte durch Förderung von Energieeinsparmaßnahmen in innerstädtischen Althausgebieten. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	25,60 €
WAR 63	Lautner, Gerd: Einführung in das Bauordnungsrecht. 7. erw. Auflage TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 64	Abwasserkanäle - Bemessung, Ausführung, Sanierung. 2. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 18. und 19.03.1992 in Weimar, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 65	Optimierung der Grundwassergewinnung über Filterbrunnen Neue Bau- und Betriebserkenntnisse. 27. Wassertechnisches Seminar am 21.05.1992, TH Darmstadt, 1992	40,90 €
WAR 66	Klärschlammbehandlung und Klärschlammentsorgung -Stand und Entwicklungstendenzen. 31. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 12.11.1992, TH Darmstadt, 1992	35,80 €
WAR 67	Kreislaufwirtschaft Bau - Stand und Perspektiven beim Recycling von Baurestmassen. 32. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 09.03.1993, TH Darmstadt, 1993	30,70 €
WAR 68	Bewertung von Geruchsemissionen und -immissionen. 29. Darmstädter Seminar -Immissionsschutz- am 08.10.1992, TH Darmstadt, 1993	25,60 €
WAR 69	Möglichkeiten und Grenzen der Klärschlammentsorgung. 3. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 31.03. und 01.04.1993, TH Darmstadt, 1993	46,-- €
WAR 70	Sichere Wasserversorgung durch moderne Rohrleitungstechnik. 33. Darmstädter Seminar -Wasserversorgungstechnik- am 11.03.1993, TH Darmstadt, 1993	30,70 €

WAR 71	Aktuelle Aufgaben der Abwasserreinigung und Schlammbehandlung. 35. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 05. + 06.05.1993, TH Darmstadt, 1993	46,-- €
WAR 72	Raumordnungsverfahren mit Umweltverträglichkeitsprüfung und Umweltleitbilder für die Landes- und Regionalplanung. 28. und 30. Darmstädter Seminar -Raumplanung- am 17.09. und 05.11.1992, TH Darmstadt, 1993	40,90 €
WAR 73	Grohmann, Walter: Vergleichende Untersuchungen von Belüftungs- und Durchmischungs- systemen zur bioverfahrenstechnischen Optimierung der aerob- thermophilen Stabilisation (ATS). Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1993	35,80 €
WAR 74	Dioxinimmissionen und Quellen . 34. Darmstädter Seminar -Immissionsschutz- am 15.04.1993, TH Darmstadt, 1994	30,70 €
WAR 75	Betrieb von Abwasserbehandlungsanlagen Optimierung, Prozeß- stabilität, Kosteneinsparung. 36. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 04.11.1993 in Darmstadt und 5. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 23. und 24.03.1994 in Weimar, TH Darmstadt, 1994	46,-- €
WAR 76	Umweltgerechte Ausweisung und Erschließung von Gewerbegebieten. 4. gemeinsames Seminar -Umwelt- und Raumplanung- mit der Fakultät Architektur, Stadt- und Regionalplanung der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 08. und 09.09.1993 in Weimar, TH Darmstadt, 1994	vergriffen
WAR 77	Von der Umweltverträglichkeitsprüfung zum kooperativen Planungs- management. Das Scoping-Verfahren als erste Stufe!? 37. Darmstädter Seminar -Umwelt- und Raumplanung- am 11.11.1993, TH Darmstadt, 1994	vergriffen
WAR 78	Modellbildung und intelligente Steuerungssysteme in der Umwelttechnik. 38. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 24.02.1994, TH Darmstadt, 1994	25,60 €
WAR 79	Brauchwassernutzung in Haushalten und Gewerbebetrieben - Ein Gebot der Stunde? 39. Darmstädter Seminar -Wasserversorgungstechnik- am 17.03.1994, TH Darmstadt, 1994	25,60 €

WAR 80	Restabfallbehandlung in Hessen. 41. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- mit dem Hessischen Ministerium für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten -HMUEB- am 16.06.1994, TH Darmstadt, 1994	vergriffen
WAR 81	Umweltbeeinflussung durch biologische Abfallbehandlungsverfahren. 42. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- mit dem Institut für Hygiene der FU Berlin und dem Institut für Meteorologie der TH Darmstadt am 08. und 09.09.1994 in Berlin, TH Darmstadt, 1994	46,- €
WAR 82	Zeitgemäße Planung von Anlagen der Ortsentwässerung - Kanäle, Bauwerke, Sonderbauwerke. 6. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 15. und 16.03.1995 in Weimar, TH Darmstadt, 1995	vergriffen
WAR 83	Grundwasseranreicherung - Stand der Technik und neuere Entwicklungen. 44. Darmstädter Seminar -Wasserversorgungstechnik- mit dem Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. -DVGW- am 26.04.1994, TH Darmstadt, 1995	30,70 €
WAR 84	Auswirkungen der Phosphorelimination auf die Schlammbehandlung. Theoretische Erkenntnisse und praktische Erfahrungen. Workshop vom 24. bis 25. November 1994, TH Darmstadt, 1995	30,70 €
WAR 85	Stickstoffelimination mit oder ohne externe Substrate ? - Erfahrungen und Überlegungen. 43. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- in Abstimmung mit der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) am 09.11.1994, TH Darmstadt, 1995	35,80 €
WAR 85	Stickstoffelimination mit oder ohne externe Substrate ? - Erfahrungen und Überlegungen. 2. Auflage. Wiederholung des 43. Darmstädter Seminars -Abwassertechnik- in Abstimmung mit der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) am 01.02.1996 in Düsseldorf, TH Darmstadt, 1996	35,80 €
WAR 86	Möglichkeiten und Grenzen der Einsparung von Investitions- und Betriebskosten bei der Abwasserbehandlung. 47. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 15.11.1995, TH Darmstadt, 1995	40,90 €

WAR 87	Jardin, Norbert: Untersuchungen zum Einfluß der erhöhten biologischen Phosphor- elimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1996	35,80 €
WAR 88	Thermische Restabfallbehandlung für kleine Planungsräume. 45. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 22.06.1995 in Hanau, TH Darmstadt, 1996	35,80 €
WAR 89	Ferber, Uwe: Aufbereitung und Revitalisierung industrieller Brachflächen in den traditionellen Industrieregionen Europas. Sonderprogramme im Vergleich. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1996	25,60 €
WAR 90	Mechanisch-biologische Restabfallbehandlung unter Einbindung thermischer Verfahren für Teilfraktionen. 48. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 29.02.1996, TH Darmstadt, 1996	vergriffen
WAR 91	Neuere Erkenntnisse bei Planung, Bau, Ausrüstung und Betrieb von Abwasserbehandlungsanlagen. 7. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar am 11. und 12.09.1996 in Weimar, TH Darmstadt, 1996	40,90 €
WAR 92	Hygiene in der Abfallwirtschaft. 50. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 17.10.1996, TH Darmstadt, 1996	30,70 €
WAR 93	Europäische Richtlinien und Normen zur Abwassertechnik - Konsequenzen und Folgerungen für die Praxis in Deutschland. 51. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 14.11.1996, TH Darmstadt, 1996	25,60 €
WAR 94	Dickhaut, Wolfgang: Möglichkeiten und Grenzen der Erarbeitung von Umwelt- qualitätszielkonzepten in kooperativen Planungsprozessen. Durchführung und Evaluierung von Projekten. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1996	30,70 €
WAR 95	Lautner, Gerd: Einführung in das Bauordnungsrecht. 8. erw. und aktual. Auflage, TH Darmstadt, 1997	15,40 €
WAR 96	Reichert, Joachim: Bilanzierung des Sauerstoffeintrags und des Sauerstoffverbrauchs mit Hilfe der Abluftmethode. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1997	46,-- €

WAR 97	Kuchta, Kerstin: Produktion von Qualitätsgütern in der Abfallbehandlung. Dargestellt am Beispiel der Produktion in der thermischen Abfallbehandlung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1997	30,70 €
WAR 98	Görg, Horst: Entwicklung eines Prognosemodells für Bauabfälle als Baustein von Stoffstrombetrachtungen zur Kreislaufwirtschaft im Bauwesen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1997	46,-- €
WAR 99	Tiebel-Pahlke, Christoph: Abfallentsorgungsplanung – Beeinflussung der Umweltauswirkungen von Deponien. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1997	30,70 €
WAR 100	Wagner, Martin: Sauerstoffeintrag und Sauerstoffertrag von Belüftungssystemen und deren Bestimmung mit modernen Meßmethoden. Habilitation, FB 13, TH Darmstadt, 1997	vergriffen
WAR 101	Neue Trends bei der Behandlung und Entsorgung kommunaler und industrieller Klärschlämme. 8. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar am 10. und 11.09.1997 in Weimar, TH Darmstadt, 1997	35,80 €
WAR 102	Senkung der Betriebskosten von Abwasserbehandlungsanlagen. 52. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 06.11.1997 in Darmstadt, TU Darmstadt, 1997	35,80 €
WAR 103	Sanierung und Rückbau von Bohrungen, Brunnen und Grundwassermessstellen. 53. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 13.11.1997 in Darmstadt mit dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), TU Darmstadt, 1997	vergriffen
WAR 104	Wünschmann, Gabriele: Untersuchungen zur Kompostierbarkeit von Reststoffen der Papierindustrie und Altpapier unter besonderer Berücksichtigung von Schadstoffbilanzierungen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1997	25,60 €

WAR 105	<p>Mechanisch-biologische Restabfallbehandlung unter Einbindung thermischer Verfahren für Teilfraktionen.</p> <p>54. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 06.02.1998 in Darmstadt mit dem Hessischen Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit und der Südhessischen Arbeitsgemeinschaft Abfallwirtschaft (SAGA), TU Darmstadt, 1998</p>	40,90 €
WAR 106	<p>Zentrale oder dezentrale Enthärtung von Trinkwasser – Konkurrenz oder sinnvolle Ergänzung ?</p> <p>55. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 14.05.1998 in Darmstadt mit dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), TU Darmstadt, 1998</p>	35,80 €
WAR 107	<p>Dach, Joachim:</p> <p>Zur Deponiegas- und Temperaturentwicklung in Deponien mit Siedlungsabfällen nach mechanisch-biologischer Abfallbehandlung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1998</p>	35,80 €
WAR 108	<p>Einsparung von Kosten für Betriebsmittel, Energie und Personal auf Abwasserbehandlungsanlagen.</p> <p>9. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- am 16. und 17.09.1998 in Weimar mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, TU Darmstadt, 1998</p>	40,90 €
WAR 109	<p>Fortschritte in der Abwassertechnik – 15 Jahre Forschungs- und Entwicklungstätigkeit von Prof. Dr.-Ing. H. Johannes Pöpel.</p> <p>56. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 05.11.1998 in Darmstadt, TU Darmstadt, 1998</p>	40,90 €
WAR 110	<p>Qualitativer und Quantitativer Grundwasserschutz - Stand und Perspektiven.</p> <p>57. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 10.06.1999 in Darmstadt mit dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), TU Darmstadt, 1999</p>	35,80 €
WAR 111	<p>Schwing, Elke:</p> <p>Bewertung der Emissionen der Kombination mechanisch-biologischer und thermischer Abfallbehandlungsverfahren in Südhessen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999</p>	30,70 €
WAR 112	<p>Schade, Bernd:</p> <p>Kostenplanung zur Analyse der Wirtschaftlichkeit von biologischen Restabfallbehandlungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999</p>	30,70 €

WAR 113	Lohf, Astrid: Modellierung der chemisch-physikalischen Vorgänge im Müllbett von Rostfeuerungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	25,60 €
WAR 114	Stackelberg, Daniel von: Biologische Festbettdenitrifikation von Grundwasser mit abbaubarem Trägermaterial. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	30,70 €
WAR 115	Folgerungen aus 10 Jahren Abwasserbeseitigung in den neuen Bundesländern - Erfahrungen und Perspektiven. 10. gemeinsames Seminar –Abwassertechnik- am 01. und 02.09.1999 in Weimar mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, TU Darmstadt, 1999	40,90 €
WAR 116	Abwasserwiederverwendung in wasserarmen Regionen - Einsatzgebiete, Anforderungen, Lösungsmöglichkeiten. 58. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik- am 11.11.1999 in Darmstadt, TU Darmstadt, 1999	vergriffen
WAR 117	Reinhardt, Tim: Untersuchungen zur Dynamik biologischer Prozesse in drei-Phasen-Systemen am Beispiel der Restabfallrotte unter besonderer Berücksichtigung anaerober Teilprozesse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	30,70 €
WAR 118	Umweltfachpläne und Umweltgesetzbuch - Ein Beitrag zur Fortentwicklung des Umweltfachplanungssystems und „Von der Landschaftsplanung zur Umweltsleitplanung?“ 46. Darmstädter Seminar -Umwelt- und Raumplanung- am 28.09.1995 in Darmstadt, TU Darmstadt, 1999	30,70 €
WAR 119	Herr, Christian: Innovative Analyse und primärseitige Prozeßführungsoptimierung thermischer Abfallbehandlungsprozesse - am Beispiel der Mülleingangsklassifizierung bei der Rostfeuerung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	33,20 €
WAR 120	Neumüller, Jürgen: Wirksamkeit von Grundwasserabgaben für den Grundwasserschutz - am Beispiel des Bundeslandes Hessen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	35,80 €
WAR 121	Hunklinger, Ralph: Abfalltechnische Kennzahlen zur umweltgerechten Produktentwicklung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	30,70 €

WAR 122	Wie zukunftsfähig sind kleinere Wasserversorgungsunternehmen? 60. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 29. Juni 2000 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2000	35,80 €
WAR 123	Maßnahmen zur Betriebsoptimierung von Pumpwerken, Kanalisationssystemen und Abwasserbehandlungsanlagen. 11. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- in Weimar am 20. und 21. September 2000 mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, TU Darmstadt, FB 13, 2000	40,90 €
WAR 124	Mohr, Karin: Entwicklung einer on-line Emissionsmeßtechnik zur quasi-kontinuierlichen Bestimmung von Organohalogen-Verbindungen in Abgasen thermischer Prozesse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	30,70 €
WAR 125	El-Labani, Mamoun: Optimierte Nutzung bestehender Abfallverbrennungsanlagen durch Errichtung vorgeschalteter Reaktoren zur Behandlung heizwertreicher Abfälle. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	25,60 €
WAR 126	Durth, Anke: Einfluß von Temperatur, Anlagenkonfiguration und Auslastung auf die Ablaufkonzentration bei der biologischen Abwasserreinigung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	vergriffen
WAR 127	Meyer, Ulrich: Untersuchungen zum Einsatz von Fuzzy-Control zur Optimierung der Stickstoffelimination in Abwasserbehandlungsanlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	33,20 €
WAR 128	Kommunale Klärschlammbehandlung vor dem Hintergrund der neuen europäischen Klärschlammrichtlinie. 61. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 09.11.2000 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2000	35,80 €
WAR 129	Mengel, Andreas: Stringenz und Nachvollziehbarkeit in der fachbezogenen Umweltp lanung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2001	46,-- €

WAR 130	Kosteneinsparungen durch neuartige Automatisierungstechniken in der Wasserversorgung. 62. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 07.06.2001 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2001	30,70 €
WAR 131	Aktive Zukunftsgestaltung durch Umwelt- und Raumplanung. Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. Hans Reiner Böhm. TU Darmstadt, FB 13, 2001	25,60 €
WAR 132	Aktuelle Ansätze bei der Klärschlammbehandlung und -entsorgung. 12. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- in Weimar am 05. und 06. September 2001 mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, TU Darmstadt, FB 13, 2001	40,90 €
WAR 133	Zum Bodenwasser- und Stoffhaushalt auf unterschiedlich bewirtschafteten Flächen unter Einbeziehung ökonomischer Aspekte Interdisziplinäre Projektstudie der Technischen Universität Darmstadt (TUD) mit Partner. TU Darmstadt, FB 13, 2001	30,70 €
WAR 134	Neues zur Belüftungstechnik - Probleme, Lösungsmöglichkeiten, Entwicklungen. 64. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 15.11.2001 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2001	35,-- €
WAR 135	Auswirkungen der Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen. 63. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 12. und 13.11.2001 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2001	35,-- €
WAR 136	Bockreis, Anke: Infrarot-Thermographie zur Überwachung von Flächenbiofiltern. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2001	35,-- €
WAR 137	Luft, Cornelia: Luftgetragene mikrobielle Emissionen und Immissionen an aeroben mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	30,-- €
WAR 138	Danhamer, Harald: Emissionsprognosemodell für Deponien mit mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen - Schwerpunkt: Modellierung des Gashaushaltes. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €

WAR 139	Lieth, Sabine: Stickstoffelimination aus kommunalem Abwasser mit getauchten Festbetten nach Vorbehandlung mit HCR-Reaktoren. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	35,-- €
WAR 140	Streit, Hans-Ulrich: Optimierung des Kombinationsbetriebs eines Advanced Oxidation Process mit einer Stripp-Anlage zur Grundwassersanierung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	vergriffen
WAR 141	Spura, Patrik: Ein Vergleich des anlagebezogenen tschechischen Luftreinehalterechts mit jenem der Europäischen Union vor dem Hintergrund des anstehenden Beitritts. Dissertation, Univ. Frankfurt a.M., 2002	40,-- €
WAR 142	Hilligardt, Jan: Nachhaltige Regionalentwicklung durch freiwillige regionale Kooperation - Faktoren einer erfolgreichen Initiierung untersucht an der Region Starkenburg. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	30,-- €
WAR 143	Heiland, Peter: Vorsorgender Hochwasserschutz durch Raumordnung, interregionale Kooperation und ökonomischen Lastenausgleich. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	vergriffen
WAR 144	Dapp, Klaus: Informationsmanagement in der Planung am Beispiel des vorsorgenden Hochwasserschutzes. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	vergriffen
WAR 145	Schüler, Doris: Untersuchungen an der Technikumsanlage VERONA zur Bildung und zum Abbau von polyhalogenierten Dioxinen und Furanen und anderen Organohalogenverbindungen in Verbrennungsprozessen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €
WAR 146	Grundwasserproblematik im Hessischen Ried : Eine unlösbare Aufgabe? 65. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 23.10.2002 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2002	30,-- €
WAR 147	Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. 66. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 07.11.2002 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2002	35,-- €

WAR 148	Schneider, Andreas: Role of LCA concepts at the Research and Development phase of a new process for waste treatment - The Trefoil Kiln process subject to IPPC and BAT requirements. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €
WAR 149	Sonnenburg, Alexander: Untersuchungen zur Denitrifikation von Grundwasser in Schüttungen mit abbaubarem Trägermaterial. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	vergriffen
WAR 150	Emissionen aus der Abfallbehandlung. Energie - Emissionen – Messtechnik. 67. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 13. Februar 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	35,-- €
WAR 151	Rationalisierungsmaßnahmen in der Wasserversorgung. Umsetzungsstatus und künftige Entwicklungen. 68. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 15. Oktober 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	vergriffen
WAR 152	Verantwortungspartnerschaft beim vorsorgenden Hochwasserschutz. 69. Darmstädter Seminar - Umwelt- und Raumplanung - am 16. Oktober 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	vergriffen
WAR 153	Biofiltration. Renaissance eines Verfahrens durch erhöhte Anforderungen im In- und Ausland ? 70. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 06. November 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	35,-- €
WAR 154	Seiler, Kainan: Planung der Abwasserentsorgung im ländlichen Raum anhand von räumlichen Einflussfaktoren. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	30,-- €
WAR 155	Ludwig, Thomas: Entwicklung der Emissionsmessanlage DioxinCop. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	25,-- €
WAR 156	Haffner, Yvonne: Sozialwissenschaftliche Modellierung zur Privatisierung der Wasserversorgung. Dissertation, FB 2, TU Darmstadt, 2004	vergriffen

WAR 157	Geruch : Messung – Wirkung – Minderung. 71. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 24. Juni 2004 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2004	35,-- €
WAR 158	Qualitätssicherung bei Wassergewinnungsanlagen - Umsetzung und aktuelle Entwicklung im Regelwerk. 72. Darmstädter Seminar –Wasserversorgung– am 06.10.2004 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2004	vergriffen
WAR 159	Wasserwiederverwendung - eine ökologische und ökonomische Notwendigkeit wasserwirtschaftlicher Planung weltweit ? 73. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik– am 04.11.2004 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2004	vergriffen
WAR 160	Weil, Marcel: Ressourcenschonung und Umweltentlastung bei der Betonherstellung durch Nutzung von Bau- und Abbruchabfällen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	35,-- €
WAR 161	Unendlicher Wachstum auf unendlicher Fläche ? 74. Darmstädter Seminar –Umwelt- und Raumplanung– am 27.01.2005 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2005	vergriffen
WAR 162	Gernuks, Marko: Entwicklung einer Methode zur Bewertung von Umweltaspekten mit der Ableitung von Umweltzielen im Rahmen von EMAS. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	vergriffen
WAR 163	Rother, Elmar: Optimising Design and Operation of the Biofiltration Process for Municipal Wastewater Treatment. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	35,-- €
WAR 164	Hilligardt, Jan: Regionale Kooperation der Landkreise, Städte und Gemeinden. Stand - Potenziale - Perspektiven. Habilitation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	vergriffen
WAR 165	Gramel, Stefan: Privatisierung von Wasserversorgungsunternehmen - Auswirkungen auf den Umwelt- und Ressourcenschutz? Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	35,-- €
WAR 166	Krause, Stefan: Untersuchungen zum Energiebedarf von Membranbelebungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	35,-- €

WAR 167	Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. Konzepte - Verfahren - Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik- am 12./13.12.2005 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2005	vergriffen
WAR 168	Hora, Maïke: Abfallverursacher Elektrogeräte. Ansätze zur prospektiven Bilanzierung von Abfallströmen in der umweltgerechten Produktentwicklung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	30,-- €
WAR 169	Zhang, Wensheng: Ökologische siedlungswasserwirtschaftliche Konzepte für urbane Räume Chinas unter Berücksichtigung deutscher Techniken und Erfahrungen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	30,-- €
WAR 170	Steinberg, Iris: Untersuchungen zur Effizienzsteigerung von biologischen und nicht- thermischen Abluftreinigungsverfahren bei der biologischen Abfall- behandlung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	30,-- €
WAR 171	Haupter, Birgit: Transnationale Förderprogramme zur Raumentwicklung. Untersuchungen zur Wirkung für die räumliche Planung zum Hochwasserschutz. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 172	Ott, Carsten: Straßenkehrrichtentsorgung: Anlagenkonzept und Nachhaltig- keitsanalyse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 173	1 Jahr Abfallablagerungsverordnung - Wo bleibt der Müll? 76. Darmstädter Seminar –Abfalltechnik– am 1.06.2006 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 174	Wachstumsregion - Handlungsansätze für mehr Nachhaltigkeit. 77. Darmstädter Seminar –Umwelt- und Raumplanung– am 11.09.2006 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 175	Interdisziplinarität in der Umwelt- und Raumplanung - Theorie und Praxis. <i>Festschrift für Professor Böhm</i> TU Darmstadt, 2006	40,-- €

WAR 176	Neue maschinen- und verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Einsparung von Betriebskosten bei der Abwasserbehandlung. 78. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 02.11.2006 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 177	Einsparpotenziale in der Trinkwasserversorgung durch Optimierung von Wasserverteilungsnetzen. 79. Darmstädter Seminar –Wasserversorgung- am 05.10.2006 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 178	Meyer, Lutz: Exergiebasierte Untersuchung der Entstehung von Umweltbelastungen in Energieumwandlungsprozessen auf Komponentenebene: Exergoökologische Analyse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	35,--
WAR 179	Gasafi, Edgar: Entwicklung einer lebenswegbasierten Screening-Methode zur Entscheidungsunterstützung in frühen Phasen der Verfahrensentwicklung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 180	Treskatis, Christoph: Bewirtschaftung von Grundwasserressourcen - Planung, Bau und Betrieb von Grundwasserfassungen. Habilitation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	45,-- €
WAR 181	Uihlein, Andreas: Modellierung der Kohlenstoffströme zur Untersuchung der Nutzung von Kohlenstoffträgern in Deutschland. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	vergriffen
WAR 182	den Boer, Emilia: A Novel Approach for Integrating Heavy Metals Emissions from Landfills into Life Cycle Assessment - Consideration of Waste Pretreatment, Landfill Processes and Long-Term Effects Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 183	Klimawandel - Anpassungsstrategien in Deutschland und Europa. 80. Darmstädter Seminar -Umwelt- und Raumplanung- am 29.03.2007 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2007	25,-- €
WAR 184	Stephan, Henrik: Bewertungsmethodik für Fertigungsverfahren im Karosseriebau aus Sicht des betrieblichen Umweltschutzes. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	vergriffen

WAR 185	Schaum, Christian A.: Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung –Klärschlamm- konditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm- asche. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	35,-- €
WAR 186	Rohde, Clemens: Milchsäurefermentation von biogenen Abfällen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	35,-- €
WAR 187	Risikoanalyse von Trinkwassereinzugsgebieten und Fassungen. 81. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 11.10.2007 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2007	30,-- €
WAR 188	Cangahuala Janampa, Ana: Wasserverlustmanagement in Wasserverteilungsanlagen in Entwicklungs- ländern am Beispiel von Peru. Anwendung verschiedener Methoden zur multikriteriellen Entscheidungsunterstützung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	vergriffen
WAR 189	Pollmann, Olaf: Optimierung anthropogener Stoffströme am Beispiel des Papier- recyclings. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	vergriffen
WAR 190	Wie sieht die Abwasserbehandlung der Zukunft aus? -Vierte, fünfte, sechste Reinigungsstufe? 82. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 15.11.2007 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2007	35,-- €
WAR 191	Koffler, Christoph: Automobile Produkt-Ökobilanzierung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	35,-- €
WAR 192	Koch, Michael: Untersuchungen zum Einfluss der Energiedissipationsdichte auf Reaktionsabläufe im "Highloaded Compact Reactor" (HCR®). Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	35,-- €
WAR 193	den Boer, Jan: Sustainability Assessment for Waste Management Planning - Development and Alternative Use of the LCA-IWM Waste Management System Assessment Tool. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	30,-- €

WAR 194	Biogas - Klimaretter oder Ressourcenverschwender. 83. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 11.12.2007 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2007	vergriffen
WAR 195	Scheck, Natalie: Die Strategische Umweltprüfung als Instrument zur Förderung einer nachhaltigen Entwicklung - Untersuchung am Beispiel der Regional- planung Südhessen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	30,-- €
WAR 196	Klimawandel – Markt für Strategien und Technologien?! 84. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik und Umwelt- und Raumplanung- am 26.06.2008 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2008	vergriffen
WAR 197	Hähnlein, Christian: Numerische Modellierung zur Betriebsoptimierung von Wasserverteilnetzen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2008	30,-- €
WAR 198	Berger, Jan: Biologische Methanoxidation in Deponieabdeckschichten. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2008	35,-- €
WAR 199	Wellge, Steffen: Evaluation von betrieblichen Umweltmanagementsystemen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2009	35,-- €
WAR 200	Bieker, Susanne: Semizentrale Ver- und Entsorgungssysteme: neue Lösungen für schnell wachsende urbane Räume. Untersuchung empfehlenswerter Größen- ordnungen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2009	35,-- €
WAR 201	Hoffmann, Karl Peter: Reduzierung von CO ₂ -Emissionen durch den Einsatz von Erdgas aus Biogas in dezentralen Stirling-KWK-Anlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2009	35,-- €
WAR 202	Loock, Peter: Veränderung der Leistungsfähigkeit feinblasiger Membranbelüftungs- elemente unter abwassertechnischen Betriebsbedingungen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2009	35,-- €
WAR 203	Warsen, Jens: Validierung von Stoffflussdaten in der Ökobilanz durch Daten aus dem öffentlichen Berichtswesen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2009	35,-- €

WAR 204	Klärschlammfäulung und -verbrennung: das Behandlungskonzept der Zukunft? 85. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 13.04.2010 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2010	35,-- €
WAR 205	Neue Herausforderungen und Chancen in der Wasserversorgung. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung und Grundwasserschutz- im Rahmen des 1. Darmstädter Ingenieurkongresses Bau und Umwelt am 14. und 15.09.2009 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2010	35,-- €
WAR 206	Pennekamp, Sandra: Raumentwicklung im Spannungsfeld zwischen Wachstum und Schrumpfung - was können überregionale Partnerschaften leisten? Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2010	35,-- €
WAR 207	Frommer, Birte: Regionale Anpassungsstrategien an den Klimawandel – Akteure und Prozess. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2010	35,-- €
IWAR 208	Chang, Yue: Greywater treatment within semi-centralised supply and treatment systems by the example of the People's Republic of China. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2010	35,-- €
IWAR 209	Sakaguchi-Söder, Kaori: A new method for compound-specific stable chlorine isotope analysis. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2010	35,-- €
IWAR 210	Henkel, Jochen: Oxygen transfer phenomena in activated sludge. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2010	35,-- €
IWAR 211	Doktorandenschule Abfall 2010 Manigod / Frankreich, 5. - 8. September 2010, TU Darmstadt, 2011	40,-- €
IWAR 212	Preis und Leistung - Wasserversorgung bewerten und vergleichen. 86. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 22.02.2011 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2011	30,-- €
IWAR 213	Siembida-Lösch, Barbara: Reduction of Membrane Fouling in Membrane Bioreactors - Development of Innovative and Sustainable Techniques. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2011	35,-- €

<i>IWAR 214</i>	Müller, Bodo: Weiterentwicklung und Validierung der Methode der Input-Output basierten Sachbilanz für deutsche Gebäudeökobilanzen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2011	35,-- €
<i>IWAR 215</i>	Eren, Onat: Automatisierung von numerischen Kurzzeit-Wasserbedarfsprognose- verfahren und ihre Anwendung in der Wasserversorgung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2011	35,-- €
<i>IWAR 216</i>	Biobasierte Produkte und Energie aus Biomasse. 87. Darmstädter Seminar Abfalltechnik- am 08.12.2011 in Darmstadt, TU Darmstadt, 2011	vergriffen
<i>IWAR 217</i>	Meda, Alessandro: Einsatz von Biofiltern für die Wasser- und Nährstoffwiederverwendung und für die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoff- entfernung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2012	35,-- €
<i>IWAR 218</i>	Hoffmann, Marc: Abfalltechnische Erweiterung von Bioabfallbehandlungsanlagen für die Herstellung biobasierter Produkte. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2012	35,-- €
<i>IWAR 219</i>	Maerz, Peter: Die Metalle der Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2012	35,-- €
<i>IWAR 220</i>	Petzet, Sebastian: Phosphorrückgewinnung in der Abwassertechnik - Neue Verfahren für Klärschlamm und Klärschlammaschen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2012	35,-- €
<i>IWAR 221</i>	Günkel-Lange, Tobias: Sauerstoffzufuhr und α -Werte feinblasiger Belüftungssysteme beim Belebungsverfahren - Abhängigkeiten und Bemessungsempfehlungen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2013	35,-- €
<i>IWAR 222</i>	Zhang, Guomin: Abwasserreinigung und Wasserkreislaufführung in der Papierindustrie – Weiterentwicklung deutscher Techniken für den chinesischen Markt. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2013	35,-- €

Bestellungen über:

Technische Universität Darmstadt
Institut IWAR
Franziska-Braun-Straße 7
D-64287 Darmstadt
E-Mail: raumplanung@iwar.tu-darmstadt.de

Telefon: ++49 (0)6151 / 16 36 48
FAX: ++49 (0)6151 / 16 37 39

Zum Autor:

Guomin Zhang erhielt 2003 seinen Abschluss zum Master of Engineer des Umweltingenieurwesens mit Schwerpunkt Kommunal- und Industrieabwasserbehandlung am Fachbereich Umweltwissenschaft und Umweltingenieurwesen der Tongji University in Shanghai. Nach seinem Masterstudium war er als Senior-Planungsingenieur im Wasserbereich (Kanalisationen, Wasserwiederverwendungs-, Wasserversorgungs-, Abwasserbehandlungs- und Brandschutzanlagen in Gewerbe- und Siedlungsgebieten) bei der East China Architectural Design & Research Institute Co. Ltd beschäftigt. Von 2006 bis 2012 arbeitete er als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Abwassertechnik des Instituts IWAR der Technischen Universität Darmstadt. Dabei lagen die Forschungsschwerpunkte in der Industrieabwasserbehandlung, insbesondere im Bereich der Papierindustrie, im Rahmen dessen die Grundlagen der vorliegenden Dissertation entstanden.

Zum Inhalt:

Im Vergleich zu Deutschland ist in China die Papierindustrie aufgrund der Rohstoffzusammensetzung zur Zellstoffherstellung und veralteten Fertigungstechniken eine typische Branche mit hoher Umweltbelastung und niedrigem Wasserwiederverwendungsgrad. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine optimierte und effiziente Verfahrenskombination zur Papierabwasserbehandlung mit Hilfe moderner deutscher Abwasserbehandlungstechnologien für den Einsatz in China entwickelt. Mit der Verfahrenskombination (Mikro-Elektrolyse Verfahren (MEV) - UASB-Reaktor - Hochlastbelebung - Biofilter) konnten die CSB Zulaufkonzentrationen des Abwassers von ca. 1.000 bis 2.300 mg/L auf Ablaufkonzentrationen von ca. 100 mg CSB/L reduziert werden.

ISBN 978-3-940897-20-6
